NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ALFRED DITTE

PARIS
IMPRIMERIE ERNEST FLAMMARION
26, RUE RACINE, PRÈS L'ODÉON

1894

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ALFRED DITTE.

Les travaux scientifiques dont je présente ici le compte rendu se rapportent surtout à des questions de chimie minérale. Élève de M. H. Sainte-Claire Deville, dans le laboratoire duquel j'ai travaillé pendant près de dix ans, j'ai été naturellement conduit à étudier les phénomènes de dissociation et j'ai consacré à ces recherches plusieurs mémoires; j'ai successivement examiné la dissociation des acides sélénhydrique et tellurhydrique; la volatilisation apparente du sélénium et du tellure; les combinaisons que donnent avec les hydracides, les anhydrides sélénieux et tellureux; les hydrates d'acide iodique; la décomposition des composés que l'anhydride carbonique forme avec l'aniline et quelques bases analogues.

Des idées préconçues m'ont fait aborder l'étude de la décomposition des sels par les liquides que je pensais devoir se rattacher aux phénomènes de dissociation, ainsi que les équilibres chimiques dans les dissolutions. Cette idée générale m'a servi de guide pour la préparation de plus de cinquante mémoires qui contiennent l'examen de faits, choisis dans presque toutes les régions de la chimie et destinés à montrer que les lois qui régissent les équilibres sont les mêmes quels que soient d'ailleurs les dissolvants employés. J'ai en effet étudié successivement les décompositions : 1° par l'eau pure; 2° par les dissolu-

tions salines ; 3° par des liquides tels que les alcools, les éthers, etc... ; 4° par des substances fondant à températures plus ou moins élevées et constituant des liquides incandescents. Les lois de ces phénomènes m'ont conduit à trouver l'explication de réactions quelquefois très complexes; à indiquer les circonstances dans lesquelles ont pu prendre naissance certains minéraux naturels, tels que l'apatite et la wagnérite; à rendre compte du fait, si fréquemment constaté, que soit dans la nature, soit dans les laboratoires, les mêmes éléments se combinant au sein d'un même dissolvant peuvent produire des composés différents. Ces lois, une fois connues, m'ont permis de définir les conditions dans lesquelles il fallait se placer pour préparer, à l'état cristallisé, des composés qui n'avaient jamais été qu'entrevus.

J'ai obtenu, dans le cours de ces recherches, un très grand nombre de corps nouveaux, en prenant comme point de départ un fait mal connu, ou une expérience inexpliquée, reconnaissant qu'il s'agissait de substances décomposées par le liquide même au milieu desquels elles peuvent prendre naissance, et recherchant les conditions qui rendent cette décomposition impossible; tels sont les stannates, les borates, les vanadates, que j'ai fait cristalliser tantôt par voie sèche, tantôt par voie humide; les grandes familles des apatites et des wagnérites dont on ne connaissait que quelques membres. A ces questions se rattachent aussi, les azotates acides ; les chlorhydrates de chlorures; la formation et la destruction des combinaisons doubles que donnent les sulfures métalliques avec les sulfures alcalins; la cristallisation de certains oxydes comme ceux d'étain et de plomb; celle des sulfures d'antimoine, de mercure, etc., tantôt dans des liqueurs alcalines, tantôt dans des solutions acides; la décomposition des aluminates alcalins, base d'une préparation de l'alumine actuellement usitée dans l'industrie, etc.

La connaissance des phénomènes, relativement simples, caractérisés par l'établissement d'un équilibre bien défini à une température donnée, m'a permis d'aller plus loin et d'élucider ce qui se passe dans les cas plus complexes où une infinité d'équilibres reliés entre eux par une loi simple sont possibles à la même température; telles sont les actions exercées sur le sulfate de plomb par l'acide chlorhydrique, les acides analogues, et les sels haloïdes alcalins; les réactions qui ont lieu lorsqu'un des oxydes de plomb est mis en contact avec des solutions de chlorures, bromures ou iodures, etc., etc.; je suis arrivé à rendre compte de tout un ensemble de réactions inverses capables de

se limiter l'une l'autre, s'accomplissant en présence de l'eau où de tout autre liquide, et je suis parvenu à analyser d'une manière complète toutes les circonstances que présentent certaines réactions très compliquées, telles que celles qui s'exercent quand on fait réagir l'oxyde de plomb sur un iodure alcalin au contact de l'acide carbonique de l'atmosphère.

Enfin, à côté des travaux de chimie pure, j'ai traité un certain nombre de questions de physico-chimie ou d'analyse chimique, et comme les recherches que je résume dans cette notice ont été commencées en 1868, leur ensemble embrasse une période de vingt-six ans de travail ininterrompu.

CHIMIE.

PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION.

SUR LA VOLATILISATION APPARENTE DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE, ET LA DISSOCIATION DE LEURS COMBINAISONS HYDROGÉNÉES.

Quand on chauffe au-dessus de 300° une des extrémités d'un tube de verre renfermant du sélénium et de l'hydrogène, on voit, au bout d'un temps variable avec les conditions de l'expérience, apparaître en dehors de la partie chauffée, des aiguilles de sélénium entrelacées de manière à former un réseau qui peut embrasser toute une section du tube ; elles se déposent en un point où la température est peu inférieure à la fusion du sélénium et s'accroissent en nombre et en étendue quand on prolonge l'expérience. Le tellure donne lieu à des phénomènes analogues. La présence de l'hydrogène est d'ailleurs indispensable ; un autre gaz ne produirait rien de pareil. Comme le sélénium et le tellure ne sont pas volatils à ces températures, j'ai dû étudier complètement, pour arriver à élucider ces phénomènes de transport, la manière dont s'effectue la combinaison du sélénium et du tellure avec l'hydrogène et la façon dont les acides sélénhydrique et tellurhydrique se décomposent sous l'influence de la chaleur.

J'ai montré que le sélénium se combine avec l'hydrogène dès 250° : la quantité d'acide sélénhydrique formé est fonction de la température ; elle augmente depuis le point de fusion du sélénium jusqu'à 520° environ, pour diminuer ensuite quand on chauffe au delà. J'ai prouvé, d'autre part, que l'acide sélénhydrique commence à se décomposer vers 150° ; que la quantité dissociée atteint vers 270° une valeur à partir de laquelle elle décroît peu à peu, et passe vers 500° par un minimum.

La décomposition de ce corps offre donc un phénomène comparable à celui que MM. Troost et Hautefeuille ont constaté sur le sous-chlorure de silicium.

Ces études m'ont permis de me rendre compte de la formation de l'anneau de sélénium cristallisé. En effet, si l'on considère un tube présentant en ses différents points des températures différentes et renfermant à la fois du sélénium, de l'hydrogène et de l'acide sélénhydrique en vapeur, la proportion d'acide qu'il renferme quand l'équilibre s'est établi est précisément la quantité maxima de cet acide qui existerait dans ce tube s'il était porté entièrement à la température de son point le plus chaud. Si donc un tube renfermant du sélénium et de l'hydrogène est plongé partiellement dans une enceinte à une température fixe, il se produira dans la partie chaude une certaine quantité d'acide sélénhydrique qui viendra se décomposer partiellement dans les parties plus froides, surtout dans celles où sa dissociation est rapide, en y déposant du sélénium. L'hydrogène provenant de la décomposition de l'acide sélénhydrique s'unit sans cesse, dans la partie chaude, à du sélénium qu'il abandonne en se refroidissant à son tour ; de sorte qu'il existe une région du tube dans laquelle du sélénium se dépose constamment. On peut ainsi transporter par une volatilisation apparente et avec une quantité limitée d'hydrogène une quantité indéfinie de sélénium.

J'ai montré aussi dans ce mémoire que le tellure peut, comme le sélénium, se combiner directement à l'hydrogène et que l'acide tellurhydrique qui se forme, décomposable par la chaleur, présente comme l'acide sélénhydrique un minimum de dissociation. Lors donc qu'on plonge partiellement dans une enceinte à température fixe un tube renfermant du tellure et de l'hydrogène, il se forme en un point du tube un anneau de tellure cristallisé : l'explication de ce phénomène est identiquement la même que celle qui permet de se rendre compte de l'anneau de sélénium.

Ces recherches établissent que l'hydrogène joue le rôle d'un véritable agent minéralisateur vis-à-vis le sélénium et le tellure. Enfin, j'ai obtenu le premier le sélénium et le tellure cristallisés par voie sèche, le sélénium en aiguilles hexagonales très fines, ayant l'éclat de l'acier, la couleur bleuâtre du silicium ; — le tellure en beaux prismes hexagonaux réguliers possédant avec la blancheur de l'argent l'éclat de l'acier poli.

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ACIDE SÉLÉNIEUX.

J'ai fait voir que l'acide sélénieux anhydre absorbe avec une énergie extrême et un grand dégagement de chaleur l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique. — Avec l'acide chlorhydrique, il se forme d'abord un composé $SeO^2, 2HCl$ liquide, puis une combinaison cristallisée $SeO^2, 4HCl$. J'ai étudié la dissociation de ces composés et déterminé les courbes qui la représentent. Le premier commence à dégager de l'acide chlorhydrique à 26° et sa tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique aux environs de 106°. La tension du second, nulle seulement au-dessous de — 30°, atteint dès 25° la valeur de 760mm.

Avec l'acide bromhydrique, on obtient des composés analogues. Le corps $SeO^2, 4HBr$ est en paillettes brillantes gris d'acier; j'ai étudié sa dissociation, et montré qu'il n'a pas de tension appréciable au-dessous de 55°. Plus haut il se détruit, mais les actions secondaires entre l'acide sélénieux et l'acide bromhydrique ne permettent pas de mesurer les tensions; on obtient du brome, de l'eau, du sélénium et de beaux cristaux de bromure de sélénium.

Outre le composé $SeO^2, 4HBr$, il en existe un autre $2SeO^2, 10HBr$; j'ai dû pour mesurer la tension de dissociation de ce dernier, opérer avec un appareil particulier qui m'a permis de mesurer la valeur de ces tensions depuis — 25° où elle est nulle, jusque vers 60° où il commence à se produire des réactions secondaires avec formation de vapeur de brome.

Enfin, j'ai étudié l'action de l'acide sélénieux sur les acides iodhydrique, cyanhydrique, fluorhydrique et sélénhydrique; cette dernière action m'a donné un moyen commode d'obtenir par voie humide, et en quantité quelconque, du sélénium cristallisé soluble dans le sulfure de carbone.

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ACIDE TELLUREUX.

J'ai fait voir que l'acide tellureux anhydre est capable, lui aussi, de se combiner avec les hydracides en dégageant de la chaleur. Avec

l'acide chlorhydrique, on obtient, à — 10° environ, un composé de formule $TeO^2, 3HCl$ qu'une légère élévation de température décompose en donnant une seconde combinaison $TeO^2, 2HCl$. Quand on chauffe ce dernier corps, la chaleur est sans action sur lui jusque vers 190°, mais plus haut il commence à se décomposer, et pas du tout comme son analogue $SeO^2, 2HCl$; chauffé doucement, il donne de l'eau et de l'oxychlorure de tellure qui, à plus haute température, se détruit à son tour en donnant du chlorure de tellure et de l'acide tellureux.

L'acide bromhydrique donne naissance à des cristaux du composé $TeO^2, 3HBr$ qui n'est stable qu'au-dessous de — 14°, de sorte qu'il est impossible de le préparer au-dessus de 0°. Entre 0° et 60° on obtient la combinaison $TeO^2, 2HBr$, très stable à cette température, mais dont la décomposition commence vers 70° avec des phases absolument comparables à celles de la destruction de $TeO^2, 2HCl$. Enfin, j'ai constaté que l'acide tellureux pouvait aussi se combiner avec l'acide fluorhydrique anhydre et avec l'acide iodhydrique.

DISSOCIATION DES SELS PAR LES LIQUIDES; ÉQUILIBRES DANS LES DISSOLUTIONS.

DÉCOMPOSITION DES SELS PAR L'EAU.

J'ai étudié dans un premier mémoire, la décomposition du sulfate de mercure au contact de l'eau ; cette matière, quand on la projette dans l'eau froide, se colore immédiatement en jaune orangé et se transforme en sulfate basique $3HgO, SO^3$ en même temps que la liqueur devient très fortement acide, grâce à l'acide sulfurique mis en liberté par le fait même de la décomposition ; or, si à une quantité d'eau déterminée on ajoute peu à peu du sulfate mercurique, on arrive à constater qu'à un moment donné la décomposition cesse, que le sulfate neutre ne se colore plus et qu'il se dissout simplement ; un

équilibre est alors atteint, et j'ai montré qu'il se produit à 12° quand la liqueur renferme par litre 67gr environ d'acide sulfurique non combiné. Le titre en acide libre vient-il à s'abaisser pour une raison quelconque, la décomposition du sel neutre recommence immédiatement jusqu'à ce que la quantité d'acide libre reprenne sa valeur primitive; le titre s'élève-t-il au contraire, le sulfate basique se combine à de l'acide sulfurique pour régénérer du sulfate neutre, jusqu'à ce que la quantité d'acide libre soit redevenue égale à 67gr, dans un litre de liqueur. Le phénomène est d'ailleurs le même à toute température autre que 12°, il n'y a de modifié que la dose d'acide libre qui correspond à l'état d'équilibre, et l'expérience montre qu'elle va en augmentant à mesure que la température s'élève. La présence d'un acide étranger dans la liqueur ne change rien à l'ensemble des phénomènes et la proportion d'acide sulfurique libre intervient seule pour régler la marche de la décomposition.

Un second mémoire a pour objet le nitrate de bismuth. On sait que les cristaux de ce nitrate sont instantanément décomposés par l'eau qui devient fortement acide, en même temps qu'il se produit du sous-nitrate de bismuth; j'ai reconnu que la décomposition de ce sel se fait tout à fait comme celle du sulfate de mercure, et qu'à 10° une liqueur qui renferme environ 82gr d'acide nitrique par litre dissout le nitrate sans le décomposer; si donc on met du nitrate neutre dans de l'eau froide, il se décomposera, donnera du nitrate basique et de l'acide nitrique libre, jusqu'à ce que l'eau renferme par litre environ 82gr de cet acide, quantité qui correspond à l'équilibre. Si on rompt cet équilibre en ajoutant soit de l'eau, soit de l'acide nitrique, la composition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle revienne à cette quantité limite d'acide, en cédant au sous-nitrate si elle en contenait tout d'abord davantage, décomposant le sel neutre dissous si elle en renfermait moins. L'acide nitrique libre règle la formation et la destruction du sel neutre, comme au cas du sulfate de mercure, et si les autres éléments que la liqueur renferme ont une influence quelconque, elle est de l'ordre des erreurs d'expérience et elle échappe à l'observation.

La décomposition du nitrate neutre de bismuth faite avec quelques précautions, m'a permis d'obtenir le sous-nitrate Bi^2O^3, Az^2O^5, H^2O sous la forme de lames cristallisées, ou de beaux prismes transparents et brillants; cette matière subit, elle aussi, l'influence décomposante de l'eau, perd son éclat, sa forme cristalline et se change en une poudre

blanche amorphe, nouveau sous-nitrate renfermant $2\,Bi^2O^3, Az^2O^5$. La dissociation du sous-nitrate cristallisé se fait du reste comme celle du nitrate neutre : elle est fort peu intense à froid, mais plus énergique à 100° et la liqueur qui, à cette température cesse de décomposer le sous-nitrate, contient 4gr d'acide nitrique libre par litre environ.

L'étude de l'action de l'eau sur ces sels de bismuth m'a conduit à rendre compte des différences de composition que présentent les sous-nitrates de bismuth employés en pharmacie ; suivant qu'ils ont été lavés avec plus ou moins d'eau, et que cette eau était froide ou chaude, ils sont formés par des mélanges à proportions variables du sous-nitrate $2\,Bi^2O^3, Az^2O^5$ et du composé Bi^2O^3, Az^2O^5, plus ou moins altéré.

Afin de m'assurer que la loi de décomposition trouvée pour les corps précédents est générale, j'ai étudié ensuite un certain nombre d'autres sels : le *trichlorure d'antimoine* que l'eau dédouble en acide chlorhydrique et oxychlorure, et dont la décomposition à 15° cesse quand la solution renferme par litre 159gr d'acide chlorhydrique ; l'*oxychlorure d'antimoine* $Sb^2O^2Cl^2$ que l'eau décompose très faiblement à froid, et plus énergiquement à 100° en acide chlorhydrique et oxyde Sb^2O^3 ; ici à 100° la décomposition cesse quand la liqueur contient par litre 3gr,5 environ d'acide chlorhydrique : l'*oxychlorure de calcium* $3\,CaO, CaCl^2, 16\,H^2O$ que l'eau dédouble en chaux libre et chlorure de calcium ; cette substance se détruit exactement comme les composés qui précèdent et l'équilibre est atteint quand, à la température de 10°, par exemple, il y a 85gr de chlorure de calcium libre dissous dans un litre de liqueur.

Un nouveau mémoire a pour sujet une substance plus complexe que j'ai découverte ; le sulfate double de potasse et de chaux : $2\,(SO^3, CaO)\,(SO^3, K^2O)\,3\,H^2O$; c'est une matière cristallisée en belles aiguilles et qui prend naissance quand on met du gypse et du sulfate de potasse en contact. Si au lieu d'opérer à froid, on le fait à 100° en ajoutant de l'acide sulfurique au mélange, on obtient de nouveaux cristaux transparents et brillants qui renferment moitié moins de sulfate de chaux que les précédents et dont la composition peut être représentée par la formule $(SO^3, CaO)\,(SO^3, K^2O)\,H^2O$.

J'ai obtenu des sels tout à fait analogues, et très bien cristallisés, en remplaçant le sulfate de potasse par celui d'*ammoniaque* ou par celui de *rubidium*, et j'ai montré qu'avec les sulfates de soude et de lithine on n'obtient rien d'analogue.

Tous ces sels doubles sont destructibles par l'eau, et j'ai étudié avec détails la décomposition de l'un d'entre eux, le sulfate double de chaux et de potasse $2(SO^3, CaO)(SO^3, K^2O)3H^2O$. Il se comporte comme les sels simples précités ; l'eau pure le décompose, mais l'action s'arrête dès qu'à 15°, 1^{lit} de solution renferme 25^{gr} de sulfate de potasse environ, et cette liqueur est sans action chimique sur le sel double ; l'équilibre persiste tant que la composition de la liqueur demeure constante, mais si l'on ajoute de l'eau, une partie nouvelle du sel se décompose ; il s'en reforme au contraire si la concentration augmente, et l'action se produit de manière à rétablir toujours dans la liqueur la composition primitive.

J'ai conclu de ces recherches que tous les sels que j'ai étudiés sont décomposés par l'eau suivant des lois bien déterminées, les mêmes pour tous. Il se forme un produit peu soluble et l'eau se charge d'un acide libre ou d'un sel soluble. Pour chaque température, il existe une liqueur de composition telle que, suivant qu'on en fait varier la concentration dans un sens ou dans l'autre, il y a décomposition ou régénération du sel primitif et, quel que soit le point de départ, le sens du phénomène est toujours tel que la liqueur revient à cette composition limite. La décomposition paraît du reste indépendante de la quantité de sel non décomposé que renferme la liqueur, des quantités non dissoutes de ses éléments qui s'y trouvent mélangés, et aussi de la nature des substances acides ou salines qu'elle peut contenir, si ces substances n'ont d'action chimique ni sur le sel considéré ni sur ses éléments.

Comme les sels étudiés ont des compositions et des propriétés entièrement différentes, les résultats obtenus peuvent être considérés comme applicables à tous les sels destructibles par l'eau.

DÉCOMPOSITION DES SELS PAR LES LIQUIDES AUTRES QUE L'EAU.

Après avoir établi la loi suivant laquelle l'eau décompose les sels, j'ai cherché si cette loi est la même pour d'autres liquides ; je me suis adressé à un corps sur lequel j'avais étudié déjà l'effet de l'eau, l'oxychlorure de calcium, et je l'ai mis en présence de liquides tels que l'alcool ordinaire, l'alcool butylique, l'alcool amylique, l'alcool propylique, l'éther ordinaire, etc. Ces dissolvants dédoublent l'oxychlorure

en chlorure de calcium et chaux tout comme l'eau, et l'équilibre est atteint dans la liqueur qui cesse de décomposer l'oxychlorure, dès qu'à une température donnée celle-ci contient une quantité déterminée de chlorure de calcium ; avec l'eau et à 10° cette quantité, avons-nous dit, égale 85^{gr} par litre ; avec l'alcool elle est de 130^{gr}, à 17° ; avec l'alcool butylique et à 16°, elle est de 54^{gr} ; elle est de 48^{gr} avec l'alcool amylique à 16°, et les autres liquides examinés conduisent à des résultats de même nature.

J'ai fait agir ensuite les mêmes liquides sur d'autres substances telles que le chlorure double de magnésium et de potassium etc., je suis arrivé aux mêmes conclusions ; j'ai reconnu ainsi que les règles qui président à la décomposition des sels par l'eau pure et par les dissolutions salines ou acides, sont celles qui règlent la décomposition par les alcools et les autres liquides employés ; elles paraissent donc régir d'une manière générale les décompositions des sels par les dissolvants quelle que soit la nature de ces dissolvants.

DÉCOMPOSITION DES SELS PAR LES MATIÈRES EN FUSION.

Après avoir établi, que la décomposition des sels par les liquides s'effectue suivant des lois bien déterminées, j'ai examiné le cas particulier où le liquide considéré est une matière fondue. J'ai repris avec détail l'étude des circonstances dans lesquelles se forment l'apatite et la wagnérite quand on fait agir du phosphate de chaux sur des mélanges de sel marin et de chlorure de calcium, ou sur ces sels séparément.

Quand on chauffe du phosphate de chaux avec du sel marin, il se forme de l'apatite et du phosphate de soude. La proportion de ce dernier sel augmente avec le poids de phosphate de chaux, et quand elle atteint une certaine valeur, il s'établit dans le liquide en fusion un équilibre entre les deux actions inverses : celle du sel marin sur le phosphate calcaire, et celle de l'apatite sur le chlorure de calcium.

Si le sel marin contient trop de phosphate de soude, l'apatite est détruite, et les cristaux que l'on obtient sont constitués par un phosphate double de soude et de chaux.

Avec une quantité moindre de phosphate de soude, la température bien entendu restant constante, il se forme de l'apatite et tout le phos-

phate calcaire peut être ainsi transformé dans un bain de composition convenable. Quant à la wagnérite, sa formation n'est possible que dans un bain renfermant au moins 70 °/₀ de chlorure de calcium, un liquide moins riche la dédoublerait en apatite et chlorure calcaire. Il résulte de là que la décomposition des chloro-phosphates de chaux par les matières en fusion s'effectue comme le dédoublement des sels par l'eau ou par les autres corps liquides à la température ordinaire.

On comprend l'intérêt que présente la connaissance de ces lois, car elle conduit à l'explication de certains phénomènes naturels. Elle montre par exemple, comment des minéraux formés des mêmes éléments mais en proportions différentes, ont pu se former dans le même dissolvant en fusion. Elles donnent en même temps le moyen de se guider pour découvrir les circonstances favorables à la production de certains composés; c'est en m'appuyant sur elles que j'ai pu obtenir certains groupes de substances cristallisées, ou rendre compte de certaines réactions fort complexes.

J'ai fait voir en résumé dans cette série de Mémoires, que la décomposition des sels par les liquides quels qu'ils soient, s'effectue suivant des lois bien déterminées qui la mettent au nombre des phénomènes de dissociation.

RÉACTIONS INVERSES QUI S'ACCOMPLISSENT EN PRÉSENCE DE L'EAU.

L'étude des phénomènes d'équilibre qui se produisent dans la décomposition des sels métalliques par les liquides, m'a conduit à l'examen de réactions beaucoup plus complexes : à l'étude des équilibres qui s'établissent dans les milieux où deux réactions inverses l'une de l'autre sont également possibles. Lorsqu'on traite par exemple du sulfate de plomb par de l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de plomb et de l'acide sulfurique ; deux réactions inverses sont possibles : la décomposition du chlorure de plomb par l'acide sulfurique avec formation de sulfate de plomb et d'acide chlorhydrique, et la décomposition du sulfate de plomb par cet acide chlorhydrique en régénérant du chlorure et de l'acide sulfurique. — J'ai pu établir que, si à une température donnée, on part d'une dissolution sulfurique ou

chlorhydrique renfermant des quantités d'acides équivalentes, si on met la première en contact avec un excès de chlorure de plomb, la seconde avec un excès de sulfate, lorsque toute réaction sera terminée et que l'équilibre sera atteint, ces deux liqueurs contiendront les mêmes quantités libres de chacun des deux acides. Inversement, à une température déterminée, toute dissolution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, mise au contact d'un excès du sel de plomb correspondant, atteindra une composition d'équilibre, et dès lors, toute réaction cessera. Mais si l'on part de liqueurs renfermant des poids absolus différents d'acide, la composition au moment de l'équilibre ne sera pas la même, si bien qu'il existe à toute température, non pas deux quantités seulement des deux acides capables de se tenir mutuellement en équilibre au contact de sulfate et de chlorure de plomb en excès, mais bien une infinité de ces quantités qui se relient les unes aux autres d'après une loi déterminée. J'ai montré qu'on peut représenter géométriquement le phénomène par des courbes fort régulières qui donnent à chaque température l'état de la dissolution considérée; les quantités d'acide qui se correspondent dans la liqueur en équilibre étant précisément reliées entre elles par l'équation de la courbe relative à la température que l'on considère. Une fois qu'on a construit l'ensemble des courbes qui se rapportent aux températures comprises entre deux limites déterminées, celles-ci permettent de détermier *a priori*, et sans avoir recours à l'expérience, quelles seront, à une température donnée, les quantités d'acide qui se tiendront en équilibre dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique de composition déterminée, et mise en contact avec un excès de sel de plomb.

Après avoir découvert la nature des équilibres qui s'établissent dans les circonstances où les deux réactions inverses précitées sont possibles, j'ai examiné un grand nombre d'autres réactions inverses, et j'ai reconnu que les choses s'y passent de la même façon. J'ai étudié complètement l'action du sulfate de plomb sur l'acide bromhydrique et la réaction inverse; celles du sulfate de plomb sur les acides iodhydrique et fluorhydrique et les réactions inverses; l'action du sulfate de plomb sur un certain nombre de sels (chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorhydrate d'ammoniaque, bromure de potassium) et les réactions inverses; l'action du sulfate de zinc sur le bromure de plomb, et son inverse; celle du sulfate de magnésie sur l'iodure de plomb, et son inverse; les actions du sulfate de plomb sur

les iodures, cyanures, carbonates, chlorates alcalins et les inverses de celles-là. Enfin l'action de l'acide borique et de l'acide azotique, ainsi que celle de l'ammoniaque sur le sulfate de plomb. Partout je suis arrivé à déterminer les équilibres et les courbes qui les représentent. Les lois qui les régissent sont celles que nous avons expliquées à propos du sulfate de plomb et de l'acide chlorhydrique : elles paraissent être générales.

APATITES ET WAGNÉRITES.

Dans mes recherches sur la décomposition des sels par les matières en fusion, j'avais précisé les circonstances dans lesquelles se forment l'apatite et la wagnérite naturelles reproduites par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, et montré comment on peut, à volonté, obtenir tantôt l'un, tantôt l'autre de ces minéraux. Laissant de côté ces substances, ainsi que le chloro-vanadate de plomb reproduit par M. Hautefeuille, je me suis proposé de remplacer dans l'apatite et la wagnérite, types du genre, le chlore par ses analogues : brome, iode et fluor; l'acide phosphorique par l'acide vanadique (M. Lechartier ayant fait voir qu'on peut lui substituer l'acide arsénique). J'ai pu obtenir tous les produits que je cherchais, et établir qu'il existe un groupe important de composés présentant tous la composition et la forme cristalline de l'apatite ou de la wagnérite naturelles, possédant les mêmes propriétés générales, et ne différant que par un ou plusieurs des éléments analogues qui entrent dans leur composition.

J'ai commencé l'étude particulière de ces corps par la description et le mode de préparation des bromo-phosphates, bromo-arséniates et bromo-vanadates de chaux. J'ai montré que les méthodes qui m'ont servi à préparer les apatites et les wagnérites bromées à base de chaux conduisent à la préparation des apatites et wagnérites bromées renfermant d'autres bases, ces corps se formant et se détruisant précisément dans les mêmes circonstances que les apatites et les wagnérites chlorées; j'ai décrit successivement les apatites bromo-phosphorées de baryte, strontiane, manganèse, plomb; les apatites bromo-arséniées de baryte, strontiane, manganèse, plomb; les apatites bromo-vanadiées de baryte, strontiane, plomb; des wagnérites bromo-arséniées de manganèse et de magnésie.

J'ai recherché ensuite les apatites iodées. Celles-ci sont plus déli-

cates à produire à cause de la facile décomposition des iodures métalliques sous l'influence de la chaleur, et parce qu'on est obligé d'ajouter au bain en fusion d'assez grandes quantités d'iodures métalliques qui non seulement sont faciles à décomposer par la chaleur, mais qui encore sont volatils et qu'il faut protéger contre l'action de l'oxygène. En opérant avec des précautions convenables, j'ai pu cependant provoquer la formation de beaux cristaux des iodo-phosphates, iodo-arséniates, iodo-vanadates, de baryte, de strontiane et de chaux présentant la composition de l'apatite naturelle.

La fin de mon travail est consacrée à l'étude des apatites fluorées : les unes renferment de l'acide phosphorique ; les autres les acides arsénique et vanadique. J'ai indiqué les circonstances dans lesquelles se forment ces apatites fluorées; les précautions qu'il faut prendre pour éviter de n'avoir que des sels simples exempts de fluor. Je décris des fluo-phosphates, fluo-arséniates, fluo-vanadates de chaux, strontiane, baryte, magnésie, fer, en rendant compte des réactions qui les produisent.

J'ai mis ainsi en évidence, dans un ensemble de mémoires, l'existence d'un groupe très nombreux de corps très semblables les uns aux autres et qui viennent se ranger autour de deux minéraux naturels, l'apatite et la wagnérite; ils se rattachent à ces types en présentant la même composition chimique, la même forme cristalline, les mêmes propriétés générales, et ils apportent une nouvelle preuve des analogies que présentent entre eux, d'un côté le fluor, le chlore, le brome et l'iode; les acides phosphorique, arsénique et vanadique d'autre part.

VANADATES CRISTALLISÉS.

La production de ces corps est une application des lois de la décomposition des sels par les matières en fusion.

Les apatites vanadiées se produisent, comme je l'ai montré, en chauffant de l'acide vanadique avec un mélange de sel marin et de chlorure, bromure, ou iodure du métal dont on cherche à former le composé, mais j'ai fait voir aussi que ces apatites peuvent être décomposées par le milieu même dans lequel elles se forment à la condition de modifier les circonstances de l'équilibre. J'ai trouvé dans ce fait un procédé général de préparation par voie sèche de phos-

phates, arseniates et vanadates cristallisés. En chauffant de l'acide vanadique avec des mélanges en proportions convenables de sel marin et d'un chlorure métallique, d'un bromure alcalin avec un bromure métallique, ou d'un iodure avec de l'iodure de sodium et en opérant à des températures convenablement choisies, j'ai préparé des vanadates de compositions diverses qui peuvent être exprimées par l'une des formules :

$V^2O^5,MO \quad V^2O^5,2MO \quad V^2O^5,3MO \quad 2V^2O^5,MO$

J'ai décrit des vanadates cristallisés de baryte, strontiane, chaux, zinc, cadmium, cobalt, nickel, manganèse, plomb, et j'ai indiqué les circonstances dans lesquelles ils se produisent.

En substituant le phosphate ou l'arséniate d'ammoniaque à l'acide vanadique et me plaçant dans des conditions telles que les apatites phosphorées ou arséniées ne puissent pas prendre naissance, j'ai obtenu avec facilité des phosphates et des arséniates cristallisés, déjà connus d'ailleurs.

BORATES CRISTALLISÉS.

Les borates sont des sels difficiles à préparer, et qui, en dehors des borates alcalins, n'étaient connus que sous la forme de précipités amorphes mal définis et le plus souvent impurs.

J'en ai préparé un certain nombre par voie sèche à l'aide d'une méthode générale qui permet d'obtenir aussi une quantité d'autres sels, en utilisant comme dissolvant un mélange équimoléculaire de chlorures alcalins qui fond au rouge sombre, et dans lequel j'introduis des borates amorphes ou les éléments du sel qu'on veut obtenir. Le tout est placé dans un creuset de platine chauffé par une lampe à gaz, plus fortement au fond qu'à la partie supérieure. Dans ces conditions, une partie du borate se dissout au fond dans la matière en fusion, et vient cristalliser plus haut dans les parties plus froides, où la température, qui est à peine celle de fusion des chlorures alcalins, est notablement inférieure au point de fusion des borates. Les cristaux formés se réunissent au bord du creuset : ils y forment, mélangés à un peu du dissolvant qui se solidifie, une sorte de couronne solide qui s'accroît peu à peu.

On la détache très facilement du creuset et en la traitant par l'eau bouillante qui dissout les chlorures, on isole à l'état de pureté les cristaux qui se sont formés.

J'ai séparé ainsi à l'état de cristaux quatre séries de borates ; ceux de chaux, de strontiane, de baryte, de magnésie, puis quelques borates doubles, combinaisons du borate de magnésie avec ceux de strontiane et de chaux.

Après avoir reconnu que les précipités produits en faisant agir l'acide borique ou les borates alcalins sur les dissolutions métalliques, se décomposent quand on les lave, j'ai cherché à déterminer les conditions favorables à la production de borates cristallisés par voie humide ; or, l'eau décompose ces précipités en leur enlevant de l'acide borique, si bien qu'ils présentent des compositions variables selon qu'ils ont été plus ou moins lavés. Ayant établi les lois qui régissent tous les cas de dissociation par l'eau, j'ai pu tourner la difficulté et obtenir plusieurs groupes de borates très nettement cristallisés : il suffit pour cela d'opérer à des températures convenables et dans des liqueurs renfermant toujours de l'acide borique en quantité supérieure à celle que le liquide enlèverait au borate cristallisé qui tend à se produire.

J'ai décrit comme résultat de ce travail des borates de chaux, strontiane, baryte, magnésie, zinc, cadmium, nickel, cobalt, cuivre bien cristallisés et dont la composition peut être représentée par une des trois formules générales :

$$4Bo^2O^3, MO, nH^2O$$
$$2Bo^2O^3, MO, nH^2O$$
$$Bo^2O^3, MO, nH^2O$$

Certains de ces borates se dissolvent dans l'ammoniaque, se combinent avec elle et donnent des produits très nettement cristallisés. J'ai préparé et décrit un certain nombre de ces composés ammoniacaux dont les uns peuvent être regardés comme de simples sels doubles, tel est le borate de zinc et d'ammoniaque :

$$(Bo^2O^3, ZnO)4[Bo^2O^3, (AzH^4)^2O], 5H^2O$$

tandis qu'on peut envisager les autres, celui de cuivre par exemple : $2Bo^2O^3, CuO, 4(AzH^4)^2O$, comme provenant de l'union de l'oxyde d'ammonium avec un borate métallique.

STANNATES CRISTALLISÉS.

Les stannates, comme les borates, à part les sels de potasse et de soude, n'étaient connus eux aussi que comme des précipités amorphes et quelquefois gélatineux ; j'ai réussi à les préparer bien définis et cristallisés, à l'aide de trois procédés principaux :

Le premier consiste à chauffer simplement aux environs de 100° le précipité gélatineux que donne un stannate alcalin versé dans une solution métallique, telle que le chlorure de calcium ; le dépôt diminue de volume et se change bientôt en petits cristaux incolores, transparents et parfaitement nets. La chaux, la baryte, la strontiane donnent ainsi des stannates bien cristallisés.

Quand la transformation du dépôt amorphe en cristaux ne se fait pas sous l'action de la chaleur, on peut la provoquer en faisant intervenir l'ammoniaque ; si par exemple on verse du stannate de potasse, dans une solution très fortement ammoniacale d'un sel de nickel jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, on a une liqueur légèrement trouble, saturée de stannate de nickel, et qui, abandonnée au repos, en laisse déposer une partie sous la forme de beaux cristaux. Ce procédé réussit non seulement avec le nickel, mais il permet aussi de préparer des stannates de cobalt, de zinc, de cuivre et d'argent. Les cristaux qui se déposent se transforment quand on les abandonne dans leur eau mère très fortement ammoniacale, et l'on peut obtenir alors des composés ammoniacaux, tels que le stannate de cuivre : $SnO^2, CuO, (AzH^4)^2O, 2H^2O$.

La voie sèche conduit enfin à la préparation de quelques stannates ; j'ai obtenu celui de chaux en maintenant au rouge blanc, pendant plusieurs heures, un mélange de bioxyde d'étain, de chlorure de calcium et d'un peu de chaux. La masse refroidie traitée par de l'acide chlorhydrique faible laisse de beaux cristaux transparents du stannate SnO^2, CaO.

URANATES CRISTALLISÉS.

Ce sont encore des sels qui n'avaient été obtenus qu'amorphes ; j'en ai entrepris l'étude et je les ai fait cristalliser par trois méthodes générales :

1° En ehauffant de l'oxyde vert d'uranium avee du sel marin dans un ereuset de platine dont le fond est à plus haute température que la partie supérieure ; ect oxyde se déeompose et donne de l'oxygène qui forme, au eontaet du sel marin, de l'uranate de soude, tandis qu'il se produit des oxydes inférieures d'uranium et du ehlore qui, à la température de l'expérienee, se dégage sans attaquer le creuset :

$$3(U^3O^4) + 2NaCl = U^2O^3, 2UO + 3UO + 2Cl$$

les eristaux d'uranate de soude viennent se réunir à la surfaee du liquide fondu en un anneau qui, traité par l'eau, perd du sel marin et laisse des eristaux jaunes parfaitement purs; les oxydes inférieurs d'uranium demeurent au fond du ereuset.

2° En ehauffant de l'oxyde vert d'uranium avee un mélange de chlorure et du earbonate eorrespondant; tout l'oxyde est alors transformé en uranate cristallisé, tandis que la méthode préeédente en laisse une partie à l'état d'oxydes inférieurs; mais, en raison de l'introduction du earbonate, ee proeédé n'est applieable qu'aux uranates alealins ;

3° En ehauffant de l'oxyde vert avee un mélange de chlorure et de chlorate, et ajoutant ee dernier par petites fraetions, on a toujours dans le ereuset une atmosphère d'oxygène et l'on transforme rapidement en uranate la totalité de l'oxyde vert employé.

J'ai fait eristalliser ainsi les uranates de potasse, de soude, de rubidium, de lithine, de magnésie, de ehaux, de strontiane et de baryte ; ee sont de beaux sels eristallisés en paillettes jaune verdâtre et très réfractaires ; maintenus longtemps au rouge blane, leur eouleur devient un peu plus foneée, ils deviennent plus difficilement solubles dans les acides étendus, mais ils ne fondent pas et ne se déeomposent pas davantage ; les uranates alealins sont remarquables, en ee qu'ils donnent un exemple assez rare de sels alealins insolubles dans l'eau.

ACIDE IODIQUE ET IODATES.

L'acide iodique découvert en décembre 1813, presque simultanément par Davy et par Gay-Lussac, avait été étudié ensuite par Sérullas et Millon qui en ont indiqué de nouveaux modes de préparation; l'ensemble de ses propriétés n'avait pas été examiné.

J'ai repris l'étude complète de ce corps soit anhydre, soit hydraté; il se comporte comme un oxydant énergique et oxyde tous les métalloïdes, à l'exception du diamant; les différents gaz le réduisent avec une facilité extrême; l'acide chlorhydrique sec donne de l'eau et du trichlorure d'iode; l'oxyde de carbone se change en acide carbonique; quelques réactions, comme l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, ont lieu avec émission de lumière et constituent de brillantes expériences de cours.

L'application des lois de la dissociation m'a permis d'établir, contrairement à l'opinion alors admise, qu'il n'existe qu'un seul hydrate d'acide iodique; j'ai déterminé les constantes physiques de l'anhydride et de l'acide, ainsi que l'action qu'ils exercent sur les acides et sur les métaux.

En mettant de côté les iodates alcalins, les autres composés de l'acide iodique avec les oxydes métalliques n'étaient guère connus que sous la forme de croûtes cristallines, et le plus souvent de précipité amorphes dont on ignorait la composition aussi bien que le degré d'hydratation. J'ai indiqué trois procédés qui permettent d'obtenir un très grand nombre d'iodates cristallisés :

1° En faisant agir directement l'acide sur un carbonate métallique en excès et évaporant très lentement la liqueur filtrée; ce procédé n'est applicable qu'aux iodates notablement solubles dans l'eau;

2° En mélangeant des solutions bouillantes et convenablement étendues d'un iodate alcalin et d'un azotate en excès, le sel peu soluble qui prend naissance se dépose cristallisé par le refroidissement de la liqueur; j'ai pu obtenir ainsi des cristaux d'iodates très peu solubles dans l'eau;

3° Enfin pour les iodates insolubles, leur cristallisation peut être déterminée en versant une solution bouillante d'un iodate alcalin dans une solution bouillante d'un azotate mélangée à une quantité quelquefois considérable d'acide azotique; le sel insoluble dans l'eau qui résulte de la double décomposition, se dissout plus ou moins dans la liqueur acide, et se dépose cristallisé soit quand on le refroidit lentement, soit quand on l'évapore lentement à 60 ou 70°.

En me servant de ces divers procédés, j'ai préparé trente-cinq iodates nouveaux; j'ai fait connaître d'une manière précise les circonstances dans lesquelles se produisent quelques hydrates qui avaient été déjà entrevus; enfin, j'ai vérifié la composition de onze iodates

déjà connus, en indiquant de nouvelles manières de les obtenir cristallisés.

J'ai indiqué les propriétés générales de ces iodates, et, en mettant à profit la décomposition complète qu'ils éprouvent sous l'influence réductrice d'un mélange d'acide sulfurique et de zinc, j'ai imaginé une méthode tout à fait générale pour le dosage de l'acide iodique dans ces sels.

Millon avait tenté d'obtenir des combinaisons de l'acide iodique avec des bases organiques, et n'était arrivé qu'à oxyder ces dernières; j'ai préparé des iodates de ces bases soit en les saturant directement par l'acide iodique, soit en décomposant l'iodate d'ammoniaque par le chlorure de l'amine dont on cherche à former le sel; il se produit alors du chlorure d'ammonium, ordinairement plus soluble dans l'eau que l'iodate, et qui reste dans l'eau mère pendant que celui-ci cristallise; mais on ne réussit qu'en évitant avec soin toute élévation de température, sinon la base s'oxyde, les liqueurs se colorent et l'on n'obtient que des produits altérés et impurs. J'ai obtenu des iodates cristallisés soit avec des amines telles que la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline, la paratoluidine, l'α-métaxylidine, la rosaniline, la pyridine, l'urée, soit avec des bases naturelles comme la quinine, la cinchonine, la strychnine, la morphine, avec lesquelles on obtient de beaux sels si l'on prend les précautions nécessaires pour éviter toute oxydation.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE MONOHYDRATÉ SUR LES AZOTATES MÉTALLIQUES.

Lorsque j'ai entrepris ce travail, on n'avait jamais obtenu d'azotate acide; je suis arrivé à en préparer plusieurs.

L'azotate d'ammoniaque se dissout rapidement dans l'acide azotique en donnant lieu à un dégagement de chaleur notable; il se combine avec lui pour former un sel acide : $Az^2O^5, (AzH^4)^2O, 2\,(Az^2O^5, H^2O)$ liquide à la température ordinaire; il fond et se solidifie à 18°, mais il peut rester en surfusion jusqu'à + 5°. Ce composé est susceptible de dissoudre encore de grandes quantités d'azotate d'ammoniaque et quand il en est saturé on a un liquide incolore, huileux, ne fumant pas à l'air; c'est un nouvel azotate acide : $Az^2O^5, (AzH^4)^2O, Az^2O^5, H^2O$ qui pré-

sente à $+9°$ un point de fusion et de solidification bien net, mais qui peut conserver jusque vers $+4°$ l'état solide si on le refroidit progressivement.

L'azotate de potasse donne lieu à un phénomène du même ordre: il se dissout dans l'acide monohydraté et donne un liquide très peu fumant, même à 50°; c'est un azotate acide fondant et se solidifiant à $-3°$, mais pouvant demeurer en fusion jusqu'à $-10°$; sa composition peut être représenté par $(Az^2O^5, K^2O)\ 2(Az^2O^5, H^2O)$. L'azotate de rubidium donne un composé analogue : $2\ (Az^2O^5, Rb^2O)\ 5\ (Az^2O^5,\ H^2O)$, et le sel de thallium, l'azotate acide : $(Az^2O^5, Tl^2O)\ 3(Az^2O^5, H^2O)$. Ces azotates acides sont liquides à la température ordinaire et l'eau les décompose immédiatement; sous l'influence de la chaleur, ils se dissocient en perdant des vapeurs d'acide azotique monohydraté et en présentant une tension de dissociation que j'ai pu mesurer pour quelques-uns d'entre eux.

Mais les azotates n'ont pas tous la propriété de former des sels acides; beaucoup d'entre eux, après avoir été déshydratés et même partiellement décomposés sous l'action de la chaleur, se dissolvent encore avec facilité dans l'acide azotique fumant et leur solubilité augmente quand la température s'élève; cependant les cristaux, souvent très beaux, qui se déposent par le refroidissement de la liqueur, ne retiennent pas d'acide azotique; ce sont des hydrates nouveaux renfermant beaucoup moins d'eau que les hydrates ordinaires. J'ai pu obtenir de cette façon des cristaux renfermant H^2O avec l'azotate de manganèse; $\frac{3}{2}H^2O$ avec celui de zinc; $2H^2O$ avec celui de manganèse; $3H^2O$ avec ceux de magnésie, de cuivre, d'uranium; $4H^2O$ avec celui d'alumine, etc.

Enfin d'autres azotates ne se combinent pas à l'acide azotique et y demeurent presque insolubles même à chaud; tels sont ceux de soude, lithine, baryte, chaux, strontiane, nickel, cobalt, cadmium, bismuth, mercure et argent.

J'ai montré ainsi que, eu égard à la manière dont les azotates métalliques se comportent vis-à-vis l'acide azotique, on peut les diviser en trois groupes renfermant: le premier, des azotates qui s'unissent avec l'acide pour former des sels acides dont aucun n'était connu; le second, des azotates solubles dans l'acide concentré et se déposant en donnant des hydrates bien moins riches en eau que ceux qui se séparent des solutions aqueuses; le troisième enfin, des azotates très peu solubles

dans l'acide azotique monohydraté, quelle que soit la température à laquelle on opère.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES CHLORURES MÉTALLIQUES.

J'ai constaté que les chlorures mis en présence de l'acide chlorhydrique se comportent de deux façons bien différentes : les uns se dissolvent d'autant mieux que la liqueur acide est plus concentrée ; la solubilité des autres diminue au contraire dans les mêmes circonstances.

Les chlorures dont l'acide chlorhydrique augmente la solubilité, se divisent à leur tour en deux groupes ; certains d'entre eux demeurent toujours très peu solubles, même à chaud, et les solutions ne donnent par refroidissement que le chlorure anhydre considéré : tel est le cas des chlorures cuivreux, cuivrique et du chlorure d'argent. Pour d'autres, la présence de l'acide chlorhydrique augmente énormément la solubilité et, dans ce cas, l'on obtient des combinaisons cristallisées du chlorure et de l'acide ; j'ai pu obtenir ainsi avec le chlorure mercurique, par exemple, les composés :

$2HgCl^2, HCl, 6H^2O$; $HgCl^2, 2HCl, 7H^2O$; $3HgCl^2, 4HCl, 14H^2O$
$2HgCl^2, HCl, 4,5H^2O$; $3HgCl^2, HCl, 5H^2O$,

et j'ai montré que les chlorures d'or, de platine, de bismuth, d'antimoine se rangent dans cette catégorie en donnant des chlorhydrates de chlorures décomposables par l'eau.

Les chlorures dont l'acide chlorhydrique fait décroître la solubilité, se subdivisent, eux aussi, en deux séries : l'une d'elles comprend des sels dont la solubilité dans l'acide chlorhydrique concentré est à peu près nulle, lors même qu'ils sont fort solubles dans l'eau, et cet acide les précipite anhydres de leurs solutions aqueuses ; tels sont les chlorures alcalins et celui de baryum. Dans l'autre enfin, viennent prendre place des chlorures très solubles dans l'eau, très solubles encore dans les solutions d'acide chlorhydrique, mais se séparant de ces dernières sous la forme de cristaux renfermant beaucoup moins d'eau que ceux qui se séparent des solutions aqueuses ; c'est ainsi que j'ai obtenu des hydrates à $2H^2O$ des chlorures de strontium, calcium, magnésium, qui retiennent ordinairement $6H^2O$; des monohydrates des chlorures de

nickel, cobalt, manganèse, cuivre qui cristallisent ordinairement avec six ou avec quatre molécules d'eau.

L'acide chlorhydrique en agissant sur les chlorures, peut donc, comme l'acide azotique mis en présence des azotates, donner tantôt des sels acides, tantôt de nouveaux hydrates, tantôt enfin seulement une variation dans la solubilité du composé considéré.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES MÉTAUX.

L'action de l'acide sulfurique sur les métaux avait été peu étudiée et l'on n'avait sur ce sujet que des notions incomplètes, vagues ou inexactes ; j'ai entrepris son étude d'une manière systématique en faisant varier pour un métal donné, la température à laquelle on opère et les degrés de concentration de l'acide employé ; j'ai montré que dans tous les cas deux réactions fondamentales sont seules possibles : l'une qui peut donner de l'acide sulfureux, l'autre de laquelle résulte un dégagement d'hydrogène, et que ces réactions, exothermiques l'une et l'autre, peuvent se produire simultanément et donner lieu soit à des mélanges variables d'anhydride sulfureux et d'hydrogène, soit à l'un de ces gaz seulement.

Mais le phénomène ne présente pas en général ce degré de simplicité en raison des actions secondaires qui interviennent : telles sont l'action du métal considéré sur l'acide sulfureux formé ; celles de l'hydrogène sur les acides sulfureux ou sulfurique ; celles de l'hydrogène sulfuré sur ces mêmes acides ; celles du soufre sur l'acide sulfurique, etc. Ces actions secondaires portent parfois sur de petites quantités de matière, d'autres fois elles ont un degré d'intensité suffisant pour modifier profondément les résultats donnés par les réactions regardées comme fondamentales ; j'ai donc dû examiner avec soin la nature et le rôle de ces actions secondaires, et je suis parvenu à établir que les métaux attaquables par l'acide sulfurique peuvent être rangés en deux groupes.

Le premier comprend ceux que l'acide n'attaque que lorsqu'il est concentré et chaud ; la réaction, très régulière, ne donne que de l'acide sulfureux et elle n'est compliquée d'aucune action secondaire ; à cette catégorie appartiennent l'argent, le mercure, le cuivre, le plomb, le bismuth.

Dans le second groupe viennent se placer des corps plus aisément attaquables et sur lesquels l'acide sulfurique, à tous les degrés de concentration, agit avec plus ou moins d'énergie. Le produit le plus constant de la réaction est l'hydrogène ; à froid il ne manque jamais, à chaud il disparaît rarement et, quand on opère à température peu élevée, il se produit toujours seul, quelle que soit la concentration de l'acide employé. Quant à l'acide sulfureux, il ne se forme que dans un acide concentré et chaud ; la température à laquelle il apparaît varie avec le métal que l'on considère, et, d'une façon générale, on peut dire que sa quantité augmente à mesure que la température s'élève davantage ; la proportion d'hydrogène qui lui est mélangée varie en sens inverse, à haute température elle peut quelquefois devenir nulle et l'on obtient alors de l'acide sulfureux pur. Quand la concentration de l'acide sulfurique décroît, la réaction qui donne de l'acide sulfureux devenant de moins en moins exothermique, cet acide se forme plus difficilement et en quantité moindre ; jamais alors on ne l'obtient exempt d'hydrogène, même à température élevée et, quand la dilution de l'acide sulfurique dépasse une certaine valeur, l'acide sulfureux disparaît. Entre des limites de température et de concentration variables d'un métal à l'autre, l'acide sulfurique agissant sur ces corps donnera donc des mélanges d'acide sulfureux et d'hydrogène, et l'on pourrait obtenir ces deux gaz en proportions déterminées, à la condition de choisir convenablement la température de l'expérience et le degré de concentration de l'acide sulfurique employé.

C'est ainsi que les choses se passent avec les métaux qui, comme le magnésium, ne donnent que de l'hydrogène en agissant sur l'acide sulfureux ; l'action secondaire concourt ici à activer en apparence l'un des phénomènes principaux et à augmenter la proportion d'hydrogène qui se trouve dans le gaz dégagé ; celui-ci ne renferme du reste aucun des éléments étrangers, puisque l'action réductrice de l'hydrogène sur l'acide sulfureux, dans ces conditions, est négligeable. Il n'en est plus ainsi quand le métal étudié décompose l'acide sulfureux en donnant un sulfure, et les actions secondaires viennent alors entraver le phénomène principal. Avec ces métaux on voit de l'hydrogène sulfuré apparaître et, suivant que l'action du métal sur l'acide sulfureux est plus ou moins facile, selon que le sulfure produit est attaqué plus ou moins aisément par l'acide sulfurique, on obtient des quantités très variables d'hydrogène sulfuré. Celui-ci détruit une partie de l'acide sulfureux en se

décomposant lui-même, et réduit de l'acide sulfurique en donnant lieu à des dépôts de soufre, capable de réagir sur l'acide sulfurique à son tour. Lorsque le métal et l'acide sulfurique sont mis en présence dans des conditions telles que l'acide sulfureux ne puisse plus se produire, l'acide sulfhydrique qui provient de sa réduction cesse de se former ; avec lui disparaissent les actions secondaires qui étaient dues à sa présence, et le résultat de la réaction est un dégagement d'hydrogène pur.

Le magnésium, le manganèse, le nickel, le cobalt, le fer, le zinc, le cadmium, l'aluminium, l'étain et le thallium appartiennent au second groupe, qui comprend vraisemblablement aussi les métaux alcalins. Avec ceux-ci, à la vérité, je n'ai constaté que des dégagements d'hydrogène, n'ayant opéré qu'à froid, l'introduction de ces métaux dans de l'acide sulfurique concentré et chaud donnant des réactions d'une violence excessive ; il est très vraisemblable qu'ils se comporteraient comme le thallium qui en est si voisin par l'ensemble de ses propriétés, qu'à chaud ils donneraient, comme lui, de l'anhydride sulfureux et se placeraient par suite dans le second groupe de métaux.

PLOMB.

CHLORURE DE PLOMB.

Quand on étudie la solubilité du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique, ce chlorure semble se comporter d'une façon particulière. Sa solubilité dans l'eau va d'abord en diminuant quand on ajoute des quantités croissantes d'acide, puis, la proportion de celui-ci continuant de s'élever, la variation de solubilité du chlorure change de sens.

J'ai trouvé l'explication du phénomène en examinant comment le bromure et l'iodure de plomb se comportent en présence de leur acide, et j'ai fait voir que pour ces trois corps, il existe une combinaison du sel avec son acide, combinaison décomposable par l'eau pure, mais qu'une liqueur suffisamment riche en acide dissout sans la décomposer. Quand on ajoute l'acide à une dissolution aqueuse du sel, il a pour effet de diminuer sa solubilité tout d'abord, mais, bientôt, la quantité

d'acide augmentant, la production d'un sel acide devient possible ; la liqueur renferme alors une quantité de ce composé qui augmente avec sa richesse en acide, si bien que la proportion de sel de plomb dissous augmente alors avec rapidité.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution froide et saturée de chlorure de plomb, on observe qu'à mesure que le chlore se dissout du chlorure se dépose, mais en même temps la liqueur acquiert des propriétés nouvelles ; ainsi quand on l'étend d'eau, elle devient acide et dépose du bioxyde de plomb hydraté. Il se produit ici un phénomène tout semblable à celui que M. Berthelot à étudié en examinant l'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes de manganèse ; le chlorure de plomb dissous est très faiblement décomposé par l'eau en donnant de l'oxyde hydraté que le chlore peroxyde et de l'acide chlorhydrique, et comme celui-ci tend à redissoudre le peroxyde, il s'établit entre les deux réactions inverses un équilibre que l'on détruit par l'addition d'eau, ce qui détermine un dépôt de peroxyde hydraté.

Si l'on dirige le courant de chlore dans une liqueur renfermant de l'acide chlorhydrique et du chlorure de plomb en excès, on voit ce dernier se dissoudre peu à peu, en même temps que la liqueur se colore, devenant d'abord jaune, puis orangé et d'autant plus rouge qu'elle renferme davantage d'acide chlorhydrique. J'ai montré qu'il se forme dans ces circonstances une combinaison d'acide chlorhydrique et de perchlorure de plomb analogue au chlorhydrate perchloruré de manganèse découvert par M. Berthelot et jouissant de propriétés très analogues : la chaleur le détruit en donnant du chlorure de plomb et dégageant du chlore ; l'eau le décompose en acide chlorhydrique et peroxyde de plomb ; l'acide chlorhydrique, qui favorise sa formation, peut le décomposer à son tour : en effet la proportion de chlorhydrate de perchlorure de plomb va en croissant dans une liqueur qui s'enrichit peu à peu en acide chlorhydrique tant que celui-ci demeure sous la forme d'hydrate stable, mais dès que la concentration dépasse $HCl + 6,5 H^2O$ environ, limite à partir de laquelle les hydrates dissociables d'acide chlorhydrique peuvent se former, l'état d'équilibre se modifie, le chlorhydrate de perchlorure se décompose à mesure que la quantité d'hydrate dissociable augmente, c'est-à-dire en même temps que la liqueur se concentre davantage.

J'ai conclu de l'ensemble de ces faits, qu'il existe dans les liqueurs qui renferment du chlore, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de

plomb, un chlorhydrate de perchlorure; qu'à une température déterminée ce composé est détruit par la liqueur même, mais que la dissociation, d'abord très considérable diminue à mesure qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur; elle passe par un minimum au moment où commencent à se former les hydrates dissociables d'acide chlorhydrique, puis elle reprend une intensité de plus en plus grande quand la proportion d'acide chlorhydrique augmente davantage.

COMBINAISONS IODÉES DU PLOMB.

J'ai étudié d'abord les circonstances dans lesquelles se produisent les iodures doubles formés par le plomb et les métaux alcalins et j'ai obtenu des iodures de plomb et de sodium, de plomb et d'ammonium, parfaitement cristallisés : tous sont décomposables par l'eau et obéissent aux lois générales que j'ai établies en partant d'autres sels. A toute température il existe une dissolution d'iodure alcalin capable de dissoudre le sel double sans le décomposer; si donc on introduit de l'iodure de plomb dans cette liqueur, il se bornera à s'y dissoudre, mais si l'on ajoute alors une nouvelle dose d'iodure alcalin, les deux iodures se combineront jusqu'à ce qu'il ne reste d'iodure alcalin libre que la quantité nécessaire pour empêcher la dissociation de ce sel double.

Quelques réactions observées dans le cours de ces recherches m'ont conduit à examiner l'action du protoxyde de plomb sur les iodures alcalins et à découvrir les oxyiodures très bien définis PbI^2, PbO, H^2O et $PbI^2, 5PbO, 7H^2O$; mais comme en même temps que l'oxyiodure, un alcali prend naissance, on se trouve en présence de deux réactions également possibles : d'une part, la décomposition de l'iodure alcalin et de l'oxyde de plomb avec formation d'un alcali et d'un oxyiodure; d'autre part, la décomposition réciproque de cet alcali et de l'oxyiodure, ces deux actions donnant lieu à des équilibres entre les divers éléments que la liqueur renferme. Je suis arrivé à démontrer ici encore, qu'à une température déterminée et constante il existe une infinité de proportions d'iodure alcalin et d'alcali, capables d'équilibrer leurs actions réciproques sur l'oxyde et l'iodure de plomb; l'ensemble du phénomène peut être représenté par une courbe très régulière,

analogue à celles qui m'ont servi pour figurer d'autres réactions inverses accomplies en présence de l'eau.

Lorsqu'on opère au contact de l'air, son acide carbonique vient troubler les réactions et les compliquer singulièrement en provoquant la formation de carbonate alcalin et de carbonate de plomb ; j'ai étudié d'une manière complète les équilibres qui se produisent dans ces réactions très complexes. Ici de nouvelles réactions inverses sont possibles : décomposition du carbonate de plomb par l'iodure alcalin avec formation d'iodure de plomb ; décomposition de cet iodure par le bicarbonate alcalin en régénérant l'iodure correspondant ; mais une fois de plus nous avons constaté qu'à température constante, il y a une infinité de quantités de bicarbonate et d'iodure alcalin capables de se tenir réciproquement en équilibre vis-à-vis l'oxyde de plomb. Suivant les proportions relatives d'iodures et de carbonates alcalins mis en présence, il pourra se former de l'iodure de plomb ou ne pas s'en produire ; s'il se forme il demeurera sous la forme de cristaux jaunes, ou se changera en iodure double suivant la quantité d'iodure alcalin qu'il trouvera dans la liqueur. Si c'est le carbonate alcalin qui est en excès, on observe la production de carbonate de plomb, qui peut même se combiner à l'iodure, de sorte que chemin faisant j'ai pu constater la formation d'un composé PbI^2, CO^2, PbO analogue à la phosgénite naturelle, mais renfermant de l'iode en place de chlore.

Nous avons examiné tous les détails de ces réactions complexes ; elles donnent lieu en général à des mélanges à proportions variables des composés précités : iodure de plomb, oxyiodures, iodures doubles, carbonate de plomb ou combinaison PbI^2, CO^2, PbO avec des alcalis, iodures et carbonates alcalins ; un excès de bicarbonate alcalin amène tout le plomb à l'état de carbonate ; une quantité suffisante de l'iodure alcalin transforme tous ces composés divers en cristaux de l'iodure double $PbI^2, 2KI, 4H^2O$.

Il était intéressant de savoir ce qui se passe quand, dans tous les phénomènes que nous venons d'énumérer, on substitue le bioxyde de plomb au protoxyde.

J'ai montré tout d'abord que le peroxyde de plomb mis au contact d'une solution aqueuse d'iode, la décolore et se change lui-même en une substance blanche cristallisée, sans action sur l'iode à la température ordinaire ; le peroxyde de plomb hydraté a simplement oxydé

l'iode en formant de l'acide iodique, et se changeant lui-même en protoxyde hydraté.

Cela posé, si l'on introduit du peroxyde de plomb dans une solution d'iodure alcalin, on la voit se colorer par de l'iode; il se forme du protoxyde de plomb et de la potasse et l'on voit apparaître bientôt de belles aiguilles blanches brillantes de l'oxyiodure PbI^2, PbO; la réaction peut être considérée comme s'accomplissant en deux phases :

1° Décomposition de l'iodure alcalin par le peroxyde de plomb avec production de protoxyde de plomb, de potasse et d'iode ;

2° Réaction du protoxyde de plomb sur l'iodure alcalin, que nous avions précédemment étudiée.

Quand le peroxyde de plomb est mis en présence d'une faible quantité d'iodure alcalin, il y a d'abord formation d'oxyiodure de plomb et d'iode, puis un équilibre s'établit entre l'alcali produit et l'iodure alcalin restant ; l'iode libre agit alors sur l'excès de bioxyde de plomb qu'il ramène à l'état de protoxyde en se changeant lui-même en acide iodique, de sorte que la liqueur renferme de l'iodate de potasse et que tout l'iode disparaît. Le précipité complexe est formé d'un mélange de peroxyde, de protoxyde et d'oxyiodure de plomb en proportions qui dépendent des quantités d'iodure alcalin et de bioxyde de plomb mises en présence au commencement de l'expérience.

L'action du peroxyde de plomb sur les iodures alcalins effectuée au contact de l'acide carbonique de l'air, donne lieu à des phénomènes plus compliqués encore que ceux qui se rapportent à l'action du protoxyde sur les iodures dans des circonstances analogues : le peroxyde de plomb se transforme bien plus vite en cristaux que lorsqu'on opère à l'abri de l'atmosphère, la liqueur se charge d'iode et les cristaux obtenus, au lieu d'être de l'oxyiodure de plomb, sont une combinaison de cet oxyiodure et de carbonate : $PbI^2, PbO, CO^2K^2O, 2H^2O$.

Ce composé que j'ai obtenu pour la première fois ainsi, se produit plus rapidement quand au mélange de peroxyde de plomb et d'iodure alcalin on ajoute soit un peu d'acide carbonique, soit une très faible proportion de carbonate alcalin ; il se dépose en belles paillettes brillantes, jaunes, que l'eau et les acides étendus décomposent. Avec une proportion de carbonate alcalin un peu plus forte, on obtient des cristaux d'un autre sel : $2(PbI^2, PbO)3(CO^2, K^2O)2H^2O$ plus riche en acide carbonique. Quand l'iodure alcalin est en excès, il se forme, suivant la proportion de carbonate, des aiguilles de l'iodure double $PbI^2, 2KI, 4H^2O$, ou bien une

combinaison $(PbI^2, 2KI)CO^2, K^2O, 3H^2O$, de cet iodure double et de carbonate alcalin ; enfin si ce dernier carbonate est en excès, tous les composés que nous venons de signaler se transforment en une poudre cristalline, blanc jaunâtre, du carbonate double : $2(PbO, CO^2)CO^2, K^2O$.

Une fois ces composés connus ainsi que les circonstances de leur formation et celles de leur décomposition, je me suis trouvé en mesure d'analyser les phénomènes complexes auxquels donne lieu la réaction du peroxyde de plomb sur un iodure alcalin en présence d'acide carbonique, et j'ai successivement étudié les divers cas qui se présentent lorsqu'on fait dominer l'une ou l'autre des matières réagissantes mises en présence.

J'ai eu, dans le cours de cette étude, l'occasion de rencontrer plusieurs fois des précipités bleus ou violets examinés par différents auteurs sous le nom d'*iodure de plomb bleu* et auxquels des formules très diverses avaient été attribuées; j'ai montré que ces produits ne sont pas homogènes et que leur composition n'est pas constante ; ils prennent naissance seulement quand de l'oxyde de plomb hydraté amorphe se trouve en contact avec de l'iode, il se colore immédiatement alors, d'abord en jaune, puis en brun, et finalement en violet foncé quand l'iode est en excès ; l'oxyde, plus ou moins gélatineux, a simplement condensé de l'iode à sa surface, il constitue une sorte de laque qui donne une coloration plus ou moins intense aux précipités avec lesquels elle se mélange, mais on ne rencontre rien qui puisse être regardé comme une substance homogène ou une combinaison définie.

ACTION DES ALCALIS SUR LES SELS DE PLOMB.

Une solution alcaline ajoutée à un sel de plomb donne lieu au déplacement de l'oxyde métallique par l'alcali ; mais souvent la décomposition est incomplète, et il se produit des composés intermédiaires parfois notablement exothermiques et difficiles à décomposer.

Si, par exemple, on agite du chlorure de plomb avec de l'eau à laquelle on ajoute quelques gouttes de potasse, la liqueur demeure sans action sur la teinture rouge de tournesol, même après l'introduction de quantités successives d'alcali ; mais on voit le chlorure se modifier peu à peu ; il jaunit légèrement d'abord, puis augmente de

volume et finalement se change en une masse blanche formée de petites aiguilles feutrées, transparentes, constituées par un oxychlorure : $PbCl^2, 2PbO$.

L'addition de nouvelles quantités de potasse altère l'oxychlorure à son tour ; il se colore en gris et finit par se transformer en paillettes d'oxyde anhydre qui se rassemblent au fond du vase. Mais si, inversement, l'on traite de l'hydrate d'oxyde de plomb par du chlorure de potassium, la liqueur devient alcaline, il se forme d'abord des aiguilles d'oxychlorure et bientôt celles-ci sont attaquées par la potasse que la solution renferme ; dès lors deux réactions deviennent possibles : d'une part, la décomposition de l'oxychlorure par la potasse avec formation d'oxyde de plomb et de chlorure alcalin ; d'autre part, la destruction du chlorure alcalin par l'oxyde de plomb en donnant de la potasse et de l'oxychlorure ; ces réactions inverses déterminent l'établissement d'un état particulier d'équilibre.

J'ai montré que ces équilibres sont soumis aux lois que j'ai signalées pour d'autres phénomènes analogues : à toute température il existe une infinité de proportions de l'alcali et du chlorure correspondant, capables de se maintenir réciproquement en équilibre deux à deux en présence du chlorure et de l'oxyde de plomb qui tendent à se changer en oxychlorure. Ces équilibres peuvent se représenter par des courbes très régulières qui permettent de déterminer *a priori* les quantités d'alcali et du chlorure correspondant qui se trouvent dans une liqueur donnée, mise en présence d'un excès d'oxychlorure sur lequel elle n'a plus d'action.

Le bromure et l'iodure de plomb ont donné lieu à des phénomènes du même genre dans lesquels des oxybromures et des oxyiodures prennent naissance : les sels oxygénés se comportent de même en formant des sous-sels tels que l'azotate basique $Az^2O^5, 6PbO$ que donne un faible excès de potasse dans une dissolution d'azotate de plomb.

OXYDE DE PLOMB.

L'hydrate d'oxyde de plomb, mis au contact de solutions alcalines s'y dissout en petite quantité lorsqu'elles sont étendues ; un peu plus concentrées elles lui enlèvent les deux tiers de son eau en le changeant en un nouvel hydrate cristallisé : $3PbO, H^2O$; des liqueurs plus riches

en alcali le transforment en oxyde anhydre. Si donc on étudie la solubilité de l'oxyde de plomb à une même température dans des solutions alcalines dont la concentration croît graduellement, la courbe qui la représente se compose de trois régions distinctes qui correspondent : l'une à la solubilité de l'hydrate PbO, H^2O ; l'autre à celle du composé $3\,PbO, H^2O$; la dernière à celle de l'oxyde anhydre.

En second lieu l'oxyde anhydre peut exister sous des aspects très divers selon que la liqueur alcaline dans laquelle il a été formé est étendue ou concentrée et que sa température est plus ou moins haute ; on l'obtient en lames rhomboïdales allongées présentant des nuances très variables : le jaune verdâtre très clair, le jaune pur, le jaune vert plus ou moins foncé, le vert foncé presque noir, avec toutes les teintes intermédiaires, et en même temps sa densité varie de 9,17 à 9,88. L'hydrate bouilli avec une solution saturée de potasse donne de belles paillettes rose foncé, transparentes et appartenant au système cubique ; leur densité est 9,37 ; elles deviennent jaunes quand on les chauffe fortement.

J'ai conclu de ces résultats que l'oxyde de plomb anhydre est dimorphe, et que, de plus, il est susceptible de garder la trace des circonstances dans lesquelles il a pris naissance ; c'est un de ces corps capables de se présenter sous une infinité d'aspects différents compris entre deux limites extrêmes, et possédant sous ces différents aspects des propriétés qui ne sont pas les mêmes et dont l'ensemble varie régulièrement ; ces aspects peuvent être caractérisés par la densité de l'oxyde, c'est-à-dire par le poids de matière pesante compris sous l'unité de volume, dans chaque cas considéré.

ÉTAIN.

PROTOXYDE D'ÉTAIN.

L'hydrate de protoxyde d'étain peut perdre son eau et se transformer en cristaux anhydres dans un certain nombre de circonstances ; celles-ci sont complexes et étaient fort mal connues ; j'établis qu'elles

se rattachent à la décomposition des sels par l'eau, ce qui me permet d'analyser complètement ces phénomènes.

J'examine en premier lieu le cas où la cristallisation se produit au sein de liqueurs acides : si, par exemple, on ajoute à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau bouillante une goutte d'acide chlorhydrique, la couleur de l'hydrate se modifie presque instantanément et, au bout de quelques instants, tout est changé en oxyde cristallisé. Or l'acide chlorhydrique a pour effet de dissoudre une petite quantité d'oxyde et de le transformer en protochlorure, et j'ai constaté, en étudiant l'action du chlorure sur l'oxyde, que suivant les proportions respectives de ces deux substances, il se forme tantôt l'oxychlorure $SnCl^2, 4SnO, 6H^2O$, tantôt le composé $2SnCl^2, 3SnO, 6H^2O$, sous la forme de paillettes blanches et nacrées.

Ces oxychlorures sont dissociables par l'eau, surtout à 100°, et dans des liqueurs assez étendues la dissociation est complète, d'abord en oxyde et chlorure, puis ce dernier se détruit partiellement à son tour; l'oxyde qui se produit dans ces circonstances est anhydre et cristallisé, si bien qu'après quelques instants d'ébullition on trouve à la place de l'oxychlorure employé, de l'oxyde cristallisé et anhydre et une liqueur qui renferme de l'acide chlorhydrique et un peu de chlorure d'étain.

Ceci posé, la goutte d'acide chlorhydrique tombant au milieu d'oxyde hydraté, donne une petite quantité de chlorure d'étain qui tend à former, avec l'oxyde en excès, de l'oxychlorure cristallisé; mais ce dernier est immédiatement détruit en acide chlorhydrique libre, chlorure d'étain et oxyde qui se sépare sous la forme de cristaux; l'acide chlorhydrique reforme aussitôt un peu de chlorure, par suite d'oxychlorure, aux dépens de l'oxyde hydraté plus facilement attaquable que l'oxyde anhydre, et ainsi de suite. Il est clair que grâce à des réactions successives ayant lieu entre des quantités très petites de matière, tout l'oxyde hydraté se changera en un temps fort court en oxyde anhydre et cristallisé, en passant par l'état intermédiaire d'oxychlorure.

Après avoir ainsi élucidé le mode d'action de l'acide chlorhydrique, je constate que vis-à-vis l'oxyde d'étain les acides se divisent en deux groupes : les uns donnent avec cet oxyde des sels entièrement décomposables par l'eau bouillante, ils agissent comme l'acide chlorhydrique et à la suite de réactions successives du même genre ils déterminent la

transformation de l'hydrate d'oxyde d'étain en oxyde cristallisé; c'est ce qui arrive à l'acide acétique par exemple. D'autres acides forment, avec l'oxyde d'étain, des sels indécomposables par l'eau; l'acide sulfurique, l'acide azotique sont dans ce cas, ils donnent des sels basiques que j'ai étudiés, sur lesquels l'eau n'a pas d'action; ces acides ne peuvent pas donner lieu aux réactions successives dont nous venons de parler, et je montre qu'en conséquence, jamais, sous leur influence, on n'observe la transformation du protoxyde d'étain hydraté en oxyde cristallisé.

Quand un acide peut déterminer la cristallisation, on peut au lieu de l'employer lui-même, lui substituer un de ses sels, à la condition qu'il soit dissociable par l'eau en donnant de l'acide libre; c'est pourquoi l'hydrate bouilli avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque devient anhydre et cristallise : le sel ammoniac est partiellement dissocié par l'eau, comme on sait, et, quand on fait bouillir une de ses dissolutions, elle ne tarde pas à devenir acide en perdant de l'ammoniaque; l'acide libre qui prend naissance agit comme nous l'avons expliqué pour provoquer la déshydratation et la cristallisation.

— J'ai étudié en second lieu le mécanisme de la transformation de l'oxyde d'étain hydraté au milieu de liqueurs alcalines, et j'ai fait voir que les bases solubles se divisent, comme les acides, en deux catégories: les unes le dissolvent et peuvent le faire cristalliser, les autres en sont incapables. La potasse est au nombre des premières. Une solution étendue de cet alcali mise en contact avec de l'hydrate d'étain, en dissout une petite quantité et en dépose bientôt une partie sous la forme de cristaux anhydres, presque insolubles dans la liqueur; si donc l'hydrate d'étain est en excès, comme il est plus facilement soluble dans la potasse que l'oxyde anhydre, il s'en dissoudra constamment une dose nouvelle à mesure que des cristaux anhydres se déposent, afin de maintenir la dissolution saturée, et la transformation sera lente ou rapide selon le degré de concentration de la liqueur. Si la concentration dépasse une certaine limite, il arrivera un moment où, la potasse dégageant d'autant moins de chaleur qu'elle se dissout dans moins d'eau, le système SnO^2, K^2O dissous $+$ Sn dégagera, en se formant, plus de chaleur que le système $2SnO + K^2O$ dissous et il se produira une réaction nouvelle, la formation de stannate de potasse, avec mise en liberté d'étain métallique.

Il résulte de là que si l'on mélange une solution de potasse avec un

excès d'hydrate d'étain, on ne tarde pas à voir apparaître au milieu de la masse blanche d'hydrate des points noirs qui grossissent peu à peu, et bientôt, en place de cet hydrate, on n'a plus qu'un dépôt de cristaux brillants à reflets métalliques, cette transformation se faisant d'autant plus vite que la liqueur est plus riche en alcali ; à partir d'un certain degré de concentration, le phénomène change : du milieu des paillettes d'oxyde cristallisé, on voit surgir de belles lames blanches et brillantes d'étain qui s'accroissent peu à peu, se ramifient, s'étendent et, au bout de quelques temps, l'oxyde anhydre a disparu, laissant à sa place, grâce au mécanisme que nous avons expliqué, un mélange d'étain et de cristaux de stannate de potasse brillants et très nets.

L'ammoniaque est le type des bases incapables de provoquer la cristallisation de l'oxyde d'étain ; elle n'en dissout pas, et l'on peut faire bouillir indéfiniment l'hydrate avec une solution d'ammoniaque sans le voir se transformer. Si la liqueur renferme à la fois de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, la transformation ne commence que lorsque, à la suite d'une ébullition prolongée, toute l'ammoniaque a disparu et le sel ammoniac a commencé à se dissocier ; par conséquent, non seulement l'ammoniaque ne joue pas le rôle qu'on lui attribuait avant mes recherches, mais elle se comporte d'une façon absolument contraire et empêche la cristallisation, bien loin de la favoriser comme on l'avait admis.

— L'oxyde d'étain anhydre cristallisé peut, comme celui de plomb, présenter des aspects très divers, suivant les circonstances dans lesquelles il a été produit. Formés à froid dans une solution étendue de potasse, les cristaux sont noirs et leur densité est 6,600 ; ils sont bleu violet foncé très brillant, avec la densité 6,325, quand ils se sont produits dans une solution moyennement concentrée de potasse ; la couleur varie du vert olive très clair au vert foncé et, en même temps, la densité va de 5,98 à 6,108, quand l'oxyde cristallise sous l'influence de traces d'acide chlorydrique ou sous l'action du sel ammoniac : les propriétés du protoxyde d'étain peuvent donc éprouver des modifications très sensibles et cet oxyde garder des traces marquées de son origine.

La chaleur lui fait éprouver une modification intéressante : en chauffant dans le vide des lamelles d'oxyde bleu violet, on ne tarde pas à voir perler à leur surface des gouttelettes brillantes d'étain fondu, qui persistent après le refroidissement, et le résidu séparé de l'étain en un stannate de protoxyde d'étain SnO^2, $2\,SnO$; la réaction

$4\,SnO = SnO^2, 2\,SnO + Sn$ est en effet exothermique si la combinaison du protoxyde et du bioxyde d'étain dégage environ 4^{cal}. C'est là le premier exemple connu des oxydes, d'ailleurs fort rares, capables de donner lieu à une réaction de cette espèce.

SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

J'ai eu dans le cours de ces recherches l'occasion de faire connaître un certain nombre de composés stanneux : oxychlorures, sous-acétate, sous-sulfate, etc..., dont j'ai indiqué les modes de formation et les propriétés principales.

J'ai indiqué aussi pour les sels de protoxyde d'étain un ensemble de réactions colorées, d'une sensibilité extrême et qui, jusque-là, étaient demeurés inaperçues.

Un sel soluble d'argent versé dans une solution en excès de nitrate de protoxyde d'étain donne un dépôt blanc de métastannate SnO^2, Ag^2O; le protoxyde d'étain s'est oxydé aux dépens de l'acide nitrique, et l'acide stannique formé s'est uni à l'oxyde d'argent mis en liberté ; ce métastannate d'argent, chauffé, perd son eau avec une petite explosion en même temps qu'il se polymérise et devient insoluble dans les acides étendus.

Si, au lieu d'opérer en présence d'un excès de sel d'étain, on verse au contraire celui-ci dans une grande quantité de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc rosé d'abord, puis rouge, et enfin rouge foncé, presque noir ; il s'agglomère peu à peu et, après lavage et dessiccation dans le vide, il donne une poudre brun foncé, insoluble dans l'ammoniaque, perdant de l'eau sous l'influence de la chaleur et devenant anydre sans déflagration ni détonation d'aucune espèce.

Enfin, quand on ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent à une solution étendue de nitrate d'étain jusqu'à avoir excès de sel d'argent, le précipité rouge pourpre présente un aspect tout particulier : il est gélatineux, se dépose lentement, se dissout immédiatement à froid dans l'acide azotique qu'il colore en jaune clair, et totalement dans l'ammoniaque en donnant une liqueur pourpre d'une très grande intensité de coloration ; ces précipités, difficiles à laver et à obtenir purs, sont constitués par une combinaison de stannates de protoxyde

et de sous-oxyde d'argent qu'on peut représenter par la formule $Sn^5O^{10}, Ag^4O, 2(SnO^2, Ag^2O), nH^2O$.

La coloration que donnent les sels d'argent dans ceux de protoxyde d'étain est absolument caractéristique de ces derniers, de plus, elle est d'une sensibilité telle, qu'un litre d'eau renfermant moins d'un milligramme de chlorure stanneux se colore en rouge d'une façon très appréciable, sous l'influence d'un excès de nitrate d'argent.

Le nitrate de palladium donne dans les sels stanneux des résultats très analogues ; il se forme des précipités brun foncé de métastannate Sn^5O^{10}, PdO, $4H^2O$, ou de stannate SnO^2, PdO, H^2O, suivant les proportions des deux sels mis en présence ; toutefois, la réaction est moins sensible que celle du nitrate d'argent à cause de la couleur propre du nitrate de palladium.

Le tétrachlorure de platine substitué au sel de palladium donne un précipité rouge sang, facile à séparer d'une liqueur incolore contenant l'étain en excès, et formé de métastannate Sn^5O^{10}, PtO, $4H^2O$; il se dissout dans les solutions un peu concentrées de chlorure d'étain, en donnant une liqueur fortement colorée en rouge que l'eau décompose en séparant de nouveau le précipité.

J'ai étudié ces divers stannates et métastannates, leur composition, les circonstances dans lesquelles ils se forment et j'ai montré que, ne prenant jamais naissance au contact des sels solubles de bioxyde d'étain, ils sont tout à fait caractéristiques des dissolutions du protoxyde de ce métal.

SULFURE, SÉLÉNIURE ET TELLURURE D'ÉTAIN.

Ces composés avaient été peu étudiés ; je les ai préparés directement par l'action de l'étain sur le métalloïde et je les ai purifiés par distillation ; j'ai obtenu ainsi le sulfure, sous la forme d'une belle matière brillante douée d'un éclat métallique bleuâtre, comparable à celui de la galène ; le séléniure est tout à fait analogue ; le tellurure est blanc gris. J'ai trouvé pour les densités respectives des cristaux 5,08 ; 6,179 et 6,478.

Ce sont des matières fragiles, à cassure brillante, fusibles au rouge. Le sulfure augmente notablement de volume en se solidifiant et brise invariablement les vases de porcelaine ou de terre dans lesquels l'opération s'effectue ; à partir du rouge sombre, il émet des vapeurs qui

deviennent très abondantes au rouge vif et qui, par leur belle couleur verte, rappellent la nuance de la raie principale du spectre du thallium ; le séléniure et le tellurure se comportent de même, mais à température plus élevée.

Les vapeurs de ces trois corps se dissocient sous l'influence de la chaleur, et quand on les distille dans un courant d'hydrogène, le gaz entraîne de l'hydrogène sulfuré et on retrouve de l'étain, qui n'est pas volatil, dans les parties du tube les plus chaudes, là ou la vapeur s'est dissociée. La dissociation du sulfure est très appréciable au rouge vif : une partie du sulfure se volatilise et va se condenser en cristaux, qui forment un anneau déposé sur les parois du tube dans lequel on opère, et l'on retrouve une quantité notable d'étain près de la nacelle qui, primitivement, contenait le sulfure et contre la paroi du tube, au-dessus de la nacelle. La dissociation du séléniure est encore très faible à la température du rouge ; celle du tellurure est à peine sensible au rouge blanc.

L'acide chlorhydrique sec n'attaque pas à froid le sulfure d'étain, mais à chaud il le décompose en donnant du chlorure stanneux et de l'acide sulfhydrique. En présence de l'eau, la concentration de l'acide joue un grand rôle dans le phénomène, et les faits que l'on observe sont analogues à ceux que M. Berthelot a constatés sur la galène; l'attaque du sulfure d'étain commence déjà par une liqueur renfermant 83^{gr} d'acide par litre d'eau, il se forme du chlorure d'étain et de l'acide sulfhydrique et un équilibre s'établit dans des conditions assez complexes que j'ai examinées ; j'ai reconnu que soit qu'on mette de l'acide chlorhydrique au contact d'un excès de sulfure d'étain, soit qu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure stanneux, les choses se passent comme dans l'action du sulfate de plomb sur l'acide chlorhydrique : à chaque température correspondent une infinité de quantités d'acides sulfhydrique et chlorhydrique, capables de se tenir réciproquement en équilibre vis-à-vis le sulfure et le chlorure d'étain.

Si au lieu de comparer entre elles les quantités de ces deux acides que renferme une liqueur en équilibre, on considère les quantités respectives d'acide chlorhydrique et de chlorure qu'elle contient, on constate qu'à chaque quantité d'acide en correspondent deux de chlorure, fort différentes entre elles. J'ai montré que ce fait, singulier au premier abord, tient à ce que la solubilité de l'acide sulfhydrique dans une

liqueur diminue à mesure qu'elle s'enrichit en chlorure d'étain; or, si l'on fait en sorte que deux solutions contenant des proportions très différentes de chlorure renferment la même quantité d'acide sulfhydrique libre, elles devront renfermer aussi toutes deux la même proportion d'acide chlorhydrique, et par conséquent, dans l'établissement de l'équilibre, le chlorure stanneux joue un rôle considérable, puisqu'il rend la solubilité de l'acide sulfhydrique de plus en plus faible, à mesure qu'il se trouve, lui, en quantité plus grande dans la liqueur.

Avec le séléniure d'étain, les choses se passent comme avec le sulfure; quant au tellurure, il n'est attaqué que par l'acide chlorhydrique gazeux et à température élevée.

On admettait que le protosulfure d'étain est soluble dans les sulfures alcalins; j'ai montré qu'au contraire il ne se dissout pas sensiblement dans une solution de monosulfure alcalin pur; mais avec une liqueur suffisamment concentrée le sulfure métallique se décompose. Les phénomènes sont absolument semblables à ceux que nous avons étudiés avec la potasse et le protoxyde d'étain: le sulfure d'étain se transforme peu à peu en masse grise, spongieuse, d'étain métallique, et dans la liqueur on trouve du sulfostannate de potasse.

La réaction du sulfure d'étain au contact d'un sulfure alcalin se divise en trois phases: 1° tant que le sulfure alcalin n'a pas un certain degré de concentration, il est sans action sur le sulfure d'étain; 2° quand la concentration devient suffisante pour que la formation du système $2SnS + K^2S$ dégage moins de chaleur que celle du système $SnS^2, K^2S + S$, le sulfure d'étain se dédouble en métal et bisulfure, qui donne un sulfostannate en se combinant au sulfure alcalin; 3° dans une liqueur très concentrée, l'étain séparé attaque le sulfure alcalin avec formation d'alcali et dégagement d'hydrogène:

$$Sn + 3M^2S + 2H^2O = SnS^2, M^2S + 2M^2O + 2H^2.$$

Quand on opère au contact de l'air, l'oxygène décompose le sulfure alcalin en donnant du soufre et un alcali; le soufre forme un polysulfure que le protosulfure d'étain détruit en se transformant en bisulfure et celui-ci se dissout à l'état de sulfostannate alcalin; comme l'oxygène atmosphérique agit d'une manière continue, il se dissout constamment aussi de nouvelles proportions de protosulfure, et celui-ci finit par disparaître entièrement en laissant à sa place une solution jaune plus ou moins foncé.

BISULFURE ET BISÉLÉNIURE D'ÉTAIN.

Ces composés, en se combinant aux sulfures alcalins, peuvent donner des sels analogues aux stannates, mais dans lesquels le soufre ou le sélénium remplacent l'oxygène. J'ai indiqué une méthode générale de préparation de ces sels à l'état de cristaux : elle consiste à ajouter à une solution concentrée et titrée d'un monosulfure les poids de soufre et d'étain nécessaires pour former le sulfostannate qu'on veut obtenir : on fait bouillir, tout se dissout sauf un léger excès d'étain et la liqueur filtrée, puis évaporée soit à chaud, soit dans le vide, abandonne de beaux cristaux de sulfostannates. J'ai décrit ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque et des métaux alcalino-terreux.

En ajoutant à une solution de sulfure un mélange d'étain et de sélénium, et opérant de la même manière, j'ai obtenu des sélénio-sulfostannates provenant de l'union du biséléniure d'étain avec un sulfure alcalin. Tous ces composés sont très solubles dans l'eau, très altérables à l'air qui les détruit avec mise en liberté de sélénium ou de soufre; l'eau les décompose avec séparation de bisulfure ou de biséléniure d'étain hydratés; les acides étendus donnent lieu à une décomposition analogue.

BIOXYDE D'ÉTAIN.

J'ai indiqué des méthodes générales qui m'ont permis d'obtenir des stannates cristallisés; j'ai résumé (p. 21) ces méthodes et les résultats auxquels elles m'ont conduit.

D'autre part, l'action d'une solution concentrée de potasse sur le protoxyde d'étain m'a fourni un procédé avantageux pour préparer le stannate de potasse, et j'ai pu avoir ainsi de grandes quantités de ce composé bien cristallisé. Il renferme $SnO^2, K^2O, 3H^2O$ à la température ordinaire; quand on les chauffe, les cristaux perdent leur transparence en même temps qu'une partie de leur eau, ils deviennent d'abord blancs et opaques, puis ils jaunissent sans perdre leur forme en devenant anhydres; le stannate est alors une substance très avide d'eau qui se combine à ce liquide avec un grand dégagement de chaleur.

L'acide carbonique, en agissant sur les dissolutions de stannates alcalins, paraît donner lieu à des phénomènes du genre de ceux que les aluminates nous ont présentés; j'ai montré qu'il n'en est rien. L'acide carbonique décompose bien une dissolution de stannate en mettant de l'acide stannique en liberté, mais le fait tient simplement à ce que l'acide carbonique en se combinant à un alcali, dégage un nombre de calories à peu près double de celui que met en liberté le bioxyde d'étain dans les mêmes circonstances, et l'oxyde d'étain ne se dépose jamais sous la forme de cristaux; les bicarbonates alcalins se comportent comme l'acide carbonique, mais les carbonates neutres ne donnent jamais lieu à la formation d'un précipité.

— Le bioxyde d'étain, qui se combine si facilement aux bases, peut aussi s'unir aux acides pour donner des composés définis et cristallisés.

J'ai montré que toutes les variétés de bioxyde d'étain peuvent se dissoudre dans l'acide sulfurique: l'oxyde gélatineux avec une facilité extrême, l'oxyde fortement calciné, avec une extrême lenteur; on obtient dans tous les cas une liqueur incolore qui, évaporée, laisse déposer des cristaux dont la forme dépend de la concentration de la liqueur dans laquelle ils se produisent; si elle est riche en eau, les cristaux sont de fines aiguilles; dans les liqueurs plus concentrées on obtient des lames rhomboïdales ou des cristaux rhomboédriques, constitués d'ailleurs par le même composé $SnO^2, 2\,(SO^3, H^2O)$. Quand, au lieu d'opérer en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, on fait dominer le bioxyde d'étain, on obtient de très fines aiguilles transparentes d'une nouvelle combinaison SnO^2, SO^4H^2.

Avec l'acide sélénique il se produit de beaux cristaux transparents, prismes à six pans terminés par des biseaux très aplatis, et dont la composition $SnO^2, (SeO^3, H^2O)$ est la même que celle des cristaux précédents obtenus avec l'acide sulfurique.

Une petite quantité d'eau décompose tous ces cristaux, mais l'oxyde d'étain formé, soluble dans les acides sulfurique et sélénique, s'y dissout à mesure qu'il se produit et la liqueur reste limpide; ce n'est qu'en ajoutant beaucoup d'eau qui, diluant les acides, y rend le bioxyde d'étain moins soluble, qu'on voit ce dernier apparaître sous la forme d'un précipité gélatineux.

VANADIUM.

ACIDE VANADIQUE.

J'ai entrepris une étude complète de cet acide dont les propriétés et les derivés n'avaient été examinés que d'une manière superficielle ; je commence par établir l'existence de trois variétés différentes d'acide vanadique.

Quand on chauffe un oxyde inférieur du vanadium avec de l'acide nitrique et qu'on évapore doucement le mélange, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'aucune espèce, il reste un résidu jaune rougeâtre, ocreux, d'acide vanadique anhydre et pur ; cette matière abandonnée au contact de l'air en absorbe l'humidité et se change en une poudre rouge pourpre foncé, d'un aspect velouté, qui est un hydrate renfermant, suivant les conditions de température et d'humidité, une, deux, ou huit molécules d'eau.

Ces hydrates, au contact d'une petite quantité d'eau, se changent en une pâte visqueuse, presque gélatineuse, entièrement soluble dans l'eau froide en donnant une liqueur rouge sang foncé qui, saturée à 20°, retient environ 8^{gr} par litre d'acide vanadique. Cette solution ne se trouble pas quand on la fait bouillir, mais l'acide azotique et les dissolutions salines, comme le chlorure de potassium, en précipitent des flocons couleur de rouille.

Les oxydes inférieurs du vanadium chauffés dans un courant d'air à 440° se changent en une poudre jaune clair légèrement verdâtre d'acide vanadique pur soluble dans l'eau chaude en donnant une solution jaune d'or qui, saturée à 100°, ne contient que 500^{mgr} d'acide. Il existe des hydrates correspondant à cette seconde variété de l'acide vanadique : quand on ajoute de l'acide nitrique aux solutions rouge sang de la première variété, les flocons que l'on obtient, bien lavés et séchés à l'air libre, laissent une poudre rouge renfermant deux molécules d'eau ; c'est un isomère de l'un des premiers hydrates obtenus, mais il n'en a pas les propriétés, car il ne se modifie pas comme eux au contact de l'eau, et même à 100° il se dissout très peu dans ce

liquide en donnant la même solution jaune d'or que l'acide anhydre correspondant.

Enfin l'acide vanadique fondu cristallise en belles aiguilles, d'un éclat gras, d'une teinte rouge brun foncé et transparentes sous une faible épaisseur ; les cristaux sont très peu solubles dans l'eau ; un litre de ce liquide à 100° n'en retient que 50^{mgr}.

L'acide vanadique présente donc trois variétés isomériques bien nettes : 1° acide ocreux attirant l'humidité de l'air en donnant des hydrates rouge foncé, notablement solubles dans l'eau qu'ils colorent en rouge de sang ; 2° acide jaune n'attirant pas l'humidité atmosphérique, donnant des hydrates qui se dissolvent fort peu dans l'eau en la colorant en jaune clair ; 3° acide fondu et cristallisé, ne se combinant pas avec l'eau qui n'en dissout plus que des traces.

Tous les réducteurs décomposent l'acide vanadique : dans l'hydrogène il devient d'abord bleu en perdant le cinquième de son oxygène, puis vert en se changeant en trioxyde ; la réduction ne va pas au delà. Chauffé avec du soufre en excès, il laisse comme résidu un dépôt de trioxyde ; avec l'arsenic il reste une poudre bleu foncé cristalline, exempte d'arsenic et soluble à froid dans l'acide azotique ; c'est un oxyde intermédiaire V^4O^7 ou V^2O^3, V^2O^4. Dans un courant d'acide sulfureux on a de belles aiguilles bleu foncé de tétroxyde de vanadium pur ; avec une dissolution chaude de cet acide la réduction devient très rapide, mais elle s'arrête quand tout le vanadium est à l'état de tétroxyde dans la dissolution.

VANADATES PRÉPARÉS PAR VOIE SÈCHE.

J'ai montré que, pour obtenir ces composés, on peut mettre à profit la décomposition que les apatites vanadiées éprouvent de la part du milieu dans lequel elles se forment quand on modifie les conditions de l'équilibre, et j'ai établi qu'en employant comme bains de fusion tantôt des chlorures, tantôt des bromures ou des iodures métalliques en proportions convenables, on obtient des vanadates de diverses compositions. Je me borne à rappeler ici ce travail dont j'ai indiqué page 18 les principaux résultats.

VANADATES PRÉPARÉS PAR VOIE HUMIDE.

Les vanadates alcalins, quoiqu'ils fussent les mieux connus, ne l'étaient que d'une façon bien incomplète ; quant aux vanadates métalliques proprement dits, on ne les connaissait, pour la plupart, que sous la forme de précipités amorphes mal définis et sur la composition desquels on ne possédait que des renseignements sommaires et souvent contradictoires.

J'ai repris l'étude détaillée de ces sels en commençant par les vanadates alcalins, et j'ai montré que les combinaisons obtenues varient suivant qu'on opère dans des liqueurs acides, neutres ou alcalines, et quelles ne sont pas non plus les mêmes selon le degré d'acidité ou d'alcalinité de ces liqueurs. J'ai obtenu des vanadates métalliques par une méthode générale qui consiste à provoquer une double décomposition entre des solutions de vanadate d'ammoniaque et d'un nitrate alcalins pris tous deux dans des conditions convenablement choisies de concentration et de température. On obtient des vanadates acides quand on ajoute au mélange une certaine quantité d'acide acétique.

J'ai examiné ainsi les sels que donne l'acide vanadique avec la potasse, l'ammoniaque, la soude, la lithine, et avec les oxydes de baryum, strontium, calcium, magnésium, zinc, cadmium, nickel, cobalt, cuivre, argent et plomb.

Tous les composés que j'ai obtenus peuvent être rapportés à quelques types bien définis et de formules simples, savoir :

$$3\,V^2O^5, MO;\quad 2\,V^2O^5, MO;\quad 3\,V^2O^5, 2\,MO$$

pour les sels acides ;

$$V^2O^5, MO$$

pour les vanadates neutres,

et $$V^2O^5, 2\,MO;\quad V^2O^5, 3\,MO;\quad V^2O^5, 4\,MO$$

pour les sels basiques, abstraction faite de l'eau de cristallisation dont la quantité varie avec les circonstances dans lesquelles la cristallisation s'effectue.

Tous les vanadates acides sont colorés en rouge plus ou moins foncé, plus ou moins teinté d'orangé, et la plupart d'entre eux sont

solubles dans l'eau ; parmi eux les trivanadates se montrent le plus souvent comme provenant de la décomposition des bivanadates sous l'influence de la chaleur. Les vanadates neutres sont incolores quand leur base n'est pas colorée elle-même ; à part les alcalins, ils sont très peu solubles dans l'eau. Les sels basiques enfin, se produisent toujours sous l'influence d'alcalis en excès ; ils présentent entre eux des analogies remarquables de propriétés et de composition.

Après avoir examiné les vanadates formés par les oxydes métalliques, j'ai recherché si l'acide vanadique, malgré la facilité avec laquelle il est réduit, peut donner avec les bases organiques des sels analogues à ceux que fournissent les bases minérales.

J'ai constaté que la méthylamine et l'éthylamine se comportent comme la potasse et donnent des sels acides et des sels neutres ; ces derniers sont très solubles dans l'eau, comme le vanadate neutre de potasse, s'écartant en cela du vanadate neutre d'ammoniaque fort peu soluble, comme on sait, dans l'eau froide.

En général, un mélange de vanadate d'ammoniaque et de chlorure de la base considérée, en solutions concentrées et chaudes, donne le vanadate de cette base par le refroidissement. J'ai pu préparer ainsi des vanadates d'aniline, de cinchonine, de strychnine, de quinine, de morphine. Tous ces produits sont bien cristallisés et sont, suivant les circonstances de leur formation, des sels acides ou des sels neutres ; tous sont décomposables par la chaleur ; ils brunissent quand on les chauffe, se boursouflent et brûlent ; le résultat de leur calcination au contact de l'air est toujours de l'acide vanadique fondu.

Le dosage de l'acide vanadique dans ces composés a été fait par la méthode qu'a indiquée Berzélius, et dont le principe repose sur l'insolubilité du vanadate d'ammoniaque dans le sel ammoniac ; mais j'ai constaté que pour obtenir un dosage rigoureux du vanadium par ce procédé relativement simple, il faut prendre certaines précautions indispensables. J'ai montré qu'il est absolument nécessaire de se débarrasser complètement du chlorhydrate d'ammoniaque qui entraîne des pertes de vanadium à l'état de chlorures ; on y arrive par des lavages à l'alcool et j'ai indiqué comment on doit conduire le dosage suivant que l'acide vanadique est à tel ou tel état dans la liqueur qui le contient ; je signale enfin les précautions qu'il faut prendre lors de la calcination du vanadate d'ammoniaque, si on veut le transformer en acide vanadique pur ne retenant aucune trace d'oxydes inférieurs.

TÉTROXYDE DE VANADIUM.

On a vu, à propos de l'action des réducteurs sur l'acide vanadique, quelles sont les circonstances dans lesquelles j'ai obtenu, à l'état de pureté, l'oxyde V^2O^4 soit par l'action de l'hydrogène, soit en faisant agir l'acide sulfureux. J'ai pu préparer par d'autres procédés encore soit l'oxyde lui-même, soit des combinaisons qui s'y rattachent.

Quand on fait agir un excès d'acide iodhydrique sur une solution chaude d'acide vanadique soluble, il se forme d'abord un dépôt vert qui ne tarde pas à disparaître et l'iode est mis en liberté; on chasse la majeure partie de cet iode par l'ébullition, mais comme il en reste, dissous dans l'excès d'acide iodhydrique, on ajoute à la masse de l'argent en poudre, puis de l'eau qui précipite l'iodure d'argent formé, enfin on évapore dans le vide la liqueur bleu verdâtre qui reste après filtration. On obtient ainsi une masse cristalline radiée fort déliquescente, qui est l'iodhydrate d'iodure : $V^2O^3I^2, 3HI, 10H^2O$; cette matière perd de l'acide iodhydrique dans le vide et se change en un nouvel iodhydrate $V^2O^3I^2, 2HI, 8H^2O$; je me suis assuré de plusieurs manières que ce sont bien là des dérivés de l'oxyde hypovanadique engendrés conformément aux équations :

$$V^2O^5 + 7HI = V^2O^3I^2, 3HI + I^2 + 2H^2O$$

ou

$$V^2O^5 + 6HI = V^2O^3I^2, 2HI + I^2 + 2H^2O$$

suivant qu'on obtient la première combinaison ou la seconde. L'acide bromhydrique, dans les mêmes circonstances, donne un bromhydrate d'oxybromure $V^2O^3Br^2, 2HBr, 7H^2O$; avec l'acide chlorhydrique il ne se produit pas de sel acide, mais seulement un oxychlorure hydraté $V^2O^3Cl^2, 4H^2O$.

Avec l'acide fluorhydrique, rien de semblable; on comprend qu'il ne puisse donner lieu à un dégagement de fluor qui décompose l'eau avec une extrême énergie; l'acide vanadique et l'acide fluorhydrique se combinent simplement pour donner, suivant les circonstances, l'un ou l'autre des deux composés :

$$V^2O^5, 2HFl, 2H^2O \text{ et } V^2O^5, 5HFl, 4H^2O.$$

Si au lieu de faire agir sur l'acide vanadique les hydracides précédents on les remplace par leurs sels alcalins, ceux-ci se comportent d'une manière analogue et le réduisent en donnant encore des produits dérivés de l'oxyde hypovanadique.

Lorsqu'on mélange deux solutions chaudes, l'une d'acide vanadique soluble, l'autre d'iodure de potassium, on obtient une liqueur rouge chargée d'iode et un précipité vert cristallin, chatoyant, d'hypovanadate de potasse $2V^2O^4, K^2O, H^2O$; la liqueur mère, privée d'iode par l'ébullition et concentrée, dépose des cristaux de vanadate de potasse $V^2O^5, 2K^2O$; la réaction peut être représentée par la formule :

$$5V^2O^5 + 8KI = 2(2V^2O^4, K^2O) + V^2O^5, 2K^2O + 8I.$$

Quand, au lieu d'opérer en présence de l'eau on fond ensemble, à l'abri de l'air, un mélange d'acide vanadique avec un excès d'iodure de potassium, il se dégage de l'iode; la masse refroidie traitée par l'eau lui abandonne du vanadate de potasse et laisse encore des paillettes vert foncé d'hypovanadate $2V^2O^4, K^2O$.

Les bromures et les chlorures alcalins ne se comportent pas tout à fait comme les iodures : mélangés à une dissolution d'acide vanadique soluble, ils y déterminent la formation d'un précipité qui n'est autre chose que de l'acide ramené à la seconde variété peu soluble, sans qu'il ait subi aucune réduction. Mais celle-ci se produit quand on fond l'acide vanadique avec un chlorure ou un bromure; il se dégage du brome ou du chlore et la masse refroidie, traitée par l'eau, laisse des paillettes vertes d'hypovanadate alcalin, tandis qu'il se dissout un vanadate qu'on peut faire cristalliser en évaporant la liqueur. Mais comme la chaleur de formation des chlorures est supérieure à celle des bromures, plus grande elle-même que celle des iodures, les sels fondus, tout en donnant lieu à la même réaction, ne le font pas avec la même intensité; l'action, très rapide avec les iodures, l'est bien moins avec les bromures; elle devient très faible et très lente avec les chlorures alcalins.

COMPOSÉS FLUORÉS DU VANADIUM.

Quand on fond de l'acide vanadique avec du fluorure de potassium en évitant l'accès de l'air, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et de lumière, et suivant que l'un ou l'autre est en excès on

obtient des produits différents; ce sont des combinaisons particulières de l'acide vanadique avec le fluorure, et que l'on peut comparer au chlorochromate de potasse et aux composés analogues. En laissant de côté l'eau de cristallisation dont la quantité varie avec les conditions dans lesquelles les cristaux se déposent, j'ai pu observer la série suivante des composés :

$4V^2O^5, 2KFl$: $3V^2O^5, 2KFl$; $2V^2O^5, 2KFl$; $3V^2O^5, 4KFl$: $V^2O^5, 4KFl$ et $V^2O^5, 8KFl$.

Les mêmes substances se produisent quand on opère au contact de l'air, mais dans ce cas il se forme une certaine quantité d'alcali qui s'unit à une partie de l'acide vanadique employé, et donne des vanadates que l'on retrouve dans la liqueur.

On peut enfin obtenir ces combinaisons par voie humide ; j'ai constaté, par exemple, que l'acide vanadique se dissout facilement dans un excès d'une solution chaude de fluorure de potassium et se change en une substance cristalline peu soluble dans le fluorure; cette matière n'est autre que le composé V^2O^5, 8KFl, et la solution fluorée qu'on en sépare dépose, au bout de quelques heures, des cristaux jaune citron dont la composition est représentée par V^2O^5, 4KFl, $3H^2O$.

Le fluorure de potassium n'est pas le seul qui m'ait donné ces composés fluorés; j'en ai obtenu d'analogues avec les fluorures d'ammonium, de lithium et de sodium; tous sont des corps nouveaux dont j'ai indiqué les circonstances de formation, la composition et les propriétés principales.

ACIDES COMPLEXES FORMÉS AVEC L'ACIDE VANADIQUE.

L'acide vanadique se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré en formant une liqueur brune qui, par refroidissement, donne des cristaux jaune citron, brillants et transparents; ils sont constitués par une combinaison des deux acides que l'on peut représenter par la formule V^2O^5, $3(SO^3, H^2O)$; mais je n'ai pu reproduire les composés anhydres V^2O^5, $3SO^3$ et V^2O^5, $2SO^3$ que Berzélius dit avoir obtenus dans des circonstances analogues.

Avec l'acide phosphorique, l'acide vanadique m'a donné, dans une liqueur concentrée, des paillettes brillantes du composé $2V^2O^5, 3Ph^2O^5$;

dans une liqueur plus étendue, de beaux cristaux jaune d'or qui renferment V^2O^5, Ph^2O^5, $14H^2O$.

L'acide arsénique, bien exempt d'acide arsénieux qui réduirait l'acide vanadique, a fourni le composé $V^2O^5, As^2O^5, 18H^2O$.

Une dissolution concentrée d'acide iodique change l'acide vanadique en petits cristaux jaune clair qui renferment V^2O^5, I^2O^5, $5H^2O$; l'eau mère qui les a déposés en abandonne de nouveaux au bout de quelques heures; ce sont des lamelles nacrées, légères, jaune d'or, qui renferment $2V^2O^5$, $3I^2O^5$, $28H^2O$.

Enfin, en décomposant par l'eau régale le vanadomolybdate d'ammoniaque, j'ai obtenu des aiguilles fines, transparentes, rouge orangé du composé V^2O^5, $8Mo^2O^3$, $5H^2O$.

ACIDE VANADIQUE ET SELS AMMONIACAUX.

A côté de ces acides complexes formés par l'acide vanadique, j'ai étudié tout un groupe de sels dans lesquels deux acides, dont l'un est l'acide vanadique, sont combinés à l'ammoniaque, et qui proviennent de l'action de cet acide sur les sels ammoniacaux.

Ainsi, une solution chaude de phosphate ammoniacal ordinaire dissout de grandes quantités d'acide vanadique en donnant une liqueur rouge foncé qui dépose, au bout de quelques heures, des cristaux brillants rouge grenat, dont la composition peut être représentée par : $4V^2O^5, Ph^2O^5, 3(AzH^4)^2O, 16H^2O$. L'eau mère qui les a déposés devient jaune clair quand on la fait bouillir, et donne par le refroidissement des cristaux jaune citron qui renferment : $2V^2O^5, 4Ph^2O^5, 5(AzH^4)^2O, 24H^2O$. On peut obtenir un troisième sel : $3V^2O^5, 2Ph^2O^5, 5(AzH^4)^2O, 24H^2O$ du même genre, en dissolvant du trivanadate d'ammoniaque dans une solution chaude de phosphate ammoniacal.

Les phénomènes que donne ce phosphate ne lui sont pas particuliers; j'ai examiné ce qui a lieu avec un grand nombre de sels ammoniacaux et j'ai conclu de mes recherches que, vis-à-vis l'acide vanadique, ces sels donnent lieu à des réactions de trois espèces différentes :

1° L'acide vanadique est capable de s'unir avec l'acide du sel considéré; il se forme alors un sel ammoniacal de l'acide complexe. Les solutions de ces composés sont colorées comme le sont tous les

vanadates acides d'ammoniaque, et se comportent comme eux au contact d'ammoniaque en excès. J'ai obtenu ainsi des phospho-vanadates, arsénio-vanadates, molybdo-vanadates, tungsto-vanadate, iodo-vanadates et oxalo-vanadate d'ammoniaque ; j'indique leurs propriétés et leur mode de préparation.

2° L'acide vanadique décompose le sel ammoniacal en donnant un sel acide et un vanadate acide d'ammoniaque, qui est toujours le trivanadate quand on opère à l'ébullition ; c'est ce qui a lieu avec les sulfate, chromate, borate, acétate et vanadate d'ammoniaque sur lesquels j'ai étudié en détails l'action de l'acide vanadique.

3° Enfin cet acide est sans action sur le sel ammoniacal ; j'ai montré que cela arrive avec les azotate, perchlorate, chlorhydrate d'ammoniaque, quand on se met à l'abri des réactions secondaires.

MERCURE.

ACTION RÉCIPROQUE DES SELS HALOÏDES ALCALINS ET MERCUREUX.

On savait vaguement que le calomel est décomposé par le sel marin, en chlorure mercurique soluble et en métal ; j'ai montré que ce n'est là qu'un cas particulier d'une action générale des sels haloïdes alcalins et mercureux, et que cette action peut s'accomplir de deux façons bien différentes :.

La décomposition du chlorure mercureux par exemple en mercure et sel mercurique est endothermique ; mais il peut arriver que le sel alcalin mis en présence puisse donner, avec le sel mercurique, un composé formé avec un dégagement de chaleur tel, que la réaction, calculée en tenant compte de ce composé, soit exothermique et se réalise ; c'est ce qui a lieu par exemple au contact du chlorure mercureux et du cyanure de potassium.

Il peut se faire au contraire que, même en tenant compte des sels doubles qui peuvent se produire, le calcul de la réaction conduise à un nombre négatif ; c'est précisément le cas du calomel et du chlorure de potassium, et cependant la décomposition peut être réalisée.

J'ai montré qu'il est aisé de se rendre compte de ces actions, en

considérant que les sels haloïdes mercureux sont décomposés par l'eau, très faiblement il est vrai, surtout à froid, en sel mercurique et mercure. Le sel mercurique s'unissant au sel alcalin donne un composé double, lui-même plus ou moins dissocié par l'eau, l'équilibre primitif est donc détruit, ce qui entraîne la dissociation d'une nouvelle dose de sel mercureux, et ainsi de suite; il résulte de ces décompositions la production d'équilibres complexes, et j'ai établi qu'ils varient avec la concentration des liqueurs employées et la température des expériences.

CHLORURE MERCURIQUE.

Lorsqu'on traite le chlorure mercurique par une dissolution d'acide chlorhydrique, on constate qu'il s'y dissout en quantités d'autant plus grande que la liqueur est plus riche en acide; il se forme des chlorhydrates de chlorure de mercure et j'ai pu isoler les suivants :

$HgCl^2, 2HCl, 7H^2O$; en cristaux blancs, brillants et transparents qui fondent à — 2° en perdant de l'acide chlorhydrique;

$3HgCl^2, 4HCl, 14H^2O$; prismes volumineux, transparents et incolores, qui fondent vers + 5° en se décomposant;

$4HgCl^2, 2HCl, 12H^2O$; prismes allongés, transparents, qui blanchissent à l'air en devenant opaques; ils fondent très facilement en perdant de l'eau et de l'acide chlorhydrique;

$6HgCl^2, 2HCl, 10H^2O$; composé déjà obtenu par M. Rindell.

Ces résultats établissent qu'une solution chlorhydrique de chlorure de mercure prise à une température déterminée, renferme de l'acide et du chlorure libres provenant de la dissociation des chlorhydrates possibles dans les conditions de l'expérience; et en même temps, suivant ces conditions mêmes, un ou plusieurs de ces composés à l'état de dissolution.

SULFURE DE MERCURE.

Le sulfure de mercure précipité, mis en contact avec du sulfure de potassium, s'y dissout et donne naissance à des sulfures doubles; à froid on obtient de belles aiguilles blanches et brillantes qui contiennent $HgS, K^2S, 7H^2O$; dans une liqueur chaude il se dépose des paillettes

jaune d'or qui ne renferment que H^2O. L'eau décompose instantanément ces cristaux, jusqu'à ce qu'elle renferme une quantité minimum de sulfure alcalin, et si l'on chauffe doucement une liqueur en équilibre, celui-ci est rompu et l'on voit se déposer un précipité noir; mais au lieu d'être amorphe comme le sulfure de mercure, il est formé de belles aiguilles noires très brillantes qui sont un nouveau sulfure double renfermant 5 HgS, K^2S, $5H^2O$; celui-ci se produit toujours dans les liqueurs alcalines dépassant un certain degré de concentration, mais trop pauvres en sulfure alcalin pour permettre la formation du composé HgS,K^2S ; il se produit donc, en particulier, toutes les fois que des solutions concentrées de sulfure alcalin sont mises en présence de sulfure de mercure en excès.

J'ai remarqué que lorsqu'on produit le sulfure double 5HgS, K^2S en décomposant par la chaleur les solutions du premier, les cristaux peuvent, suivant les circonstances, présenter des formes très différentes: tantôt ces solutions ont des aiguilles noires et brillantes, tantôt des aiguilles rouge feu clair; enfin, si l'on considère une solution de sulfure double faiblement chauffée vers 35° ou 40°, on peut à volonté lui faire déposer des cristaux noirs ou des cristaux rouges, en introduisant dans la liqueur une aiguille noire ou une trace de vermillon. Les aiguilles rouges se conservent très bien à froid en présence de leur liqueur mère, mais à chaud elles ne sont pas stables et se transforment en cristaux noirs. Inversement, si l'on conserve à froid une solution remplie d'aiguilles noires, celles-ci, au bout d'un temps très variable d'ailleurs, se transforment en aiguilles rouges qui remplacent les cristaux primitifs. Le sulfure double 5HgS, K^2S peut donc affecter deux modifications isomériques bien distinctes.

Lorsqu'une solution de sulfure HgS, K^2S ne contient qu'une petite quantité de ce sel double, au lieu de donner lieu, quand on la fait bouillir, au sulfure 5HgS, K^2S seulement, celui-ci est décomposé à son tour par la liqueur bouillante et laisse du sulfure de mercure qui cristallise dans ces circonstances avec la même couleur que celle du sulfure double déposé en même temps que lui. La liqueur chaude dépose simultanément des cristaux de sulfure double 5HgS, K^2S et de sulfure de mercure, mais tous deux se séparent avec la même teinte : quand l'un est rouge l'autre est rouge, ou bien ils sont tous les deux noirs.

Ces faits m'ont conduit à rendre compte de ce qui se passe dans la fabrication industrielle du *vermillon* qui consiste à faire digérer du

sulfure noir de mercure avec une solution de sulfure de potassium ; il se produit une certaine quantité de sel double $5HgS, K^2S$, et comme la température de la masse n'est pas invariable, dès qu'elle s'élève un peu, le sulfure double se décompose en donnant du sulfure de mercure cristallisé rouge qui se produit facilement à froid. La température baissant un peu, par suite des variations atmosphériques, une nouvelle dose de sulfure double se reforme aux dépens du sulfure de mercure amorphe, plus facilement attaquable que le sulfure cristallisé; un nouvel échauffement le décompose en déterminant la formation de nouveaux cristaux rouges de sulfure mercurique, et ainsi de suite, de sorte que peu à peu on observe la transformation totale du sulfure noir amorphe en cristaux microscopiques de vermillon.

Un mélange de vermillon et de sulfure de potassium en solution trop étendue pour former un sulfure double, abandonné longtemps aux variations atmosphériques de température, donne successivement lieu à des dissolutions et à des dépôts lents de petites quantités de sulfure de mercure, de sorte que peu à peu le vermillon se transforme en beaux cristaux de cinabre. J'ai ainsi indiqué un moyen de reproduire artificiellement ce minéral par voie humide; les cristaux obtenus par voie de sublimation ne sont jamais purs à cause de la facile dissociation du sulfure, et sont toujours mélangés avec un peu de mercure métallique.

SULFATES DE MERCURE.

Berzélius avait annoncé que le gaz chlorhydrique décompose le sulfate mercurique à température peu élevée en donnant du chlorure mercurique et de l'acide sulfurique monohydraté; une étude plus approfondie de cette réaction m'a conduit à un résultat tout différent.

Le sulfate mercurique chauffé légèrement dans un courant de gaz chlorhydrique l'absorbe avec dégagement de chaleur et donne une matière fusible et volatile sans décomposition, qui se condense en belles aiguilles blanches ayant parfois un centimètre de longueur; les éléments de l'acide et du sel se sont simplement ajoutés pour former le composé $HgO, SO^3, 2HCl$. La même combinaison prend naissance quand on évapore une solution de sulfate mercurique dans l'acide chlorhydrique concentré, ou par l'union directe du chlorure mercurique avec l'acide sulfurique monohydraté.

Il existe un composé bromé correspondant au nouveau composé chloré, et qui s'obtient comme lui, soit en chauffant du sulfate mercurique dans l'acide bromhydrique, soit en évaporant avec ce sulfate une solution concentrée de l'acide, soit enfin en unissant le bromure de mercure avec de l'acide sulfurique monohydraté ; ce composé, moins aisément fusible que le précédent est, comme lui, volatil sans décomposition et se condense en belles paillettes blanches sur les parties froides de l'appareil.

Alors que le sulfate mercurique se décompose au contact de l'eau en donnant du sous-sulfate jaune, ces nouveaux corps se dissolvent facilement dans l'eau sans donner cette réaction.

— Le sulfate basique de mercure $3\,HgO, SO^3$ m'a conduit à des résultats très semblables à ceux que fournit le sulfate neutre ; lui aussi absorbe le gaz chlorhydrique à la température ordinaire et avec un dégagement notable de chaleur, il perd sa couleur jaune et se change en cristaux blancs qui contiennent $SO^3, 3\,HgO, 6HCl$. L'acide bromhydrique est absorbé de la même façon et constitue le composé bromé correspondant $SO^3, 3\,HgO, 6\,HBr$.

Lorsqu'on chauffe progressivement ces combinaisons nouvelles, elles se décomposent : de l'eau se dégage, du chlorure ou du bromure de mercure se volatilisent, et il reste le composé fourni par le sulfate neutre de mercure :

$$SO^3, 3HgO, 6HCl = HgO, SO^3, 2HCl + 2HgCl^2 + 2H^2O.$$

Ces corps se forment aussi, quand on dissout à chaud le sulfate basique de mercure dans des solutions concentrées d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, et qu'on évapore lentement la liqueur.

ALUMINIUM.

ACTION DES ACIDES ÉTENDUS.

On sait que l'acide sulfurique étendu et froid paraît être sans action sur l'aluminium, alors que la formation de l'alumine hydratée, dégageant $395{,}6^{cal}$, ce métal devrait, à la température ordinaire, décomposer l'eau et, à plus forte raison, les acides étendus. J'ai cher-

ché quelle pouvait être la cause de cette anomalie apparente, et j'ai montré que le fait tient à ce que, dès les premiers moments de la réaction, le métal se recouvre d'une couche d'hydrogène qui supprime le contact avec le liquide, ou au moins le rend extrêmement difficile. Tout ce qui tend à rompre la continuité de cette couche gazeuse rend l'attaque du métal plus facile; c'est ainsi que si l'on opère dans le vide on voit l'aluminium se recouvrir de fines bulles d'hydrogène qui s'échappent de tous les points de la surface, celle-ci perd son poli et son éclat, devient mate et blanche, et l'aluminium se dissout peu à peu. L'attaque est plus rapide si, à la dissolution sulfurique on ajoute des traces d'un chlorure métallique facilement réduit par l'aluminium, comme sont les chlorures d'or et de platine; le métal réduit hérisse la surface de l'aluminium de petites aspérités qui ne permettent pas la formation d'une couche continue d'hydrogène, et la dissolution se fait avec plus ou moins de rapidité.

J'ai observé en outre que le sulfate d'alumine dissolvant l'aluminium avec dégagement d'hydrogène et production d'un sulfate basique, la solution de sulfate d'alumine se comporte à peu près comme de l'acide sulfurique étendu; c'est bien ce que l'on constate, en effet, et l'aluminium se recouvre d'une couche d'hydrogène dont on peut empêcher la formation par les moyens précédemment indiqués. Cette action du sulfate d'alumine sur l'aluminium rend compte de ce fait, singulier au premier abord, que le sulfate de cuivre, même acide, ne semble pas décomposé par l'aluminium quoique la substitution de ce métal au cuivre soit fortement exothermique; c'est que, dès que la réaction a commencé, le sulfate d'alumine formé attaque l'aluminium en donnant un sulfate basique et de l'hydrogène, et que ce gaz revêt la lame métallique d'une couche protectrice, si bien qu'il faut un temps très long pour voir apparaître quelques cristaux de cuivre qui vont en s'accroissant peu à peu; au contraire, la réduction du sel de cuivre est rapide et facile si l'on ajoute à la liqueur une trace de chlorure de platine qui empêche l'hydrogène de former un enduit protecteur à la surface de l'aluminium.

L'acide azotique dilué donne lieu à des phénomènes du même ordre; ce liquide paraît être sans action sur l'aluminium; mais une feuille mince de ce métal y disparaît en quelques heures, et, si l'on opère dans le vide, de fines bulles gazeuses partent de tous les points de la lame qui devient mate et se dissout peu à peu. Ici encore il se forme

une couche protectrice sur le métal; mais au lieu d'être constituée par de l'hydrogène, elle l'est par de l'azote ou du bioxyde d'azote, en même temps qu'il se produit de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur.

L'azotate d'alumine qui se produit est, comme le sulfate, capable d'attaquer l'aluminium en donnant un sel basique; l'action est très lente à froid, mais à chaud il se dégage des bulles d'hydrogène et l'on obtient un azotate basique $2\,Al^2O^3, Az^2O^5, 10\,H^2O$. Il résulte de là que l'aluminium placé dans une solution d'un azotate métallique, tel que celui de cuivre, semble d'abord y demeurer inaltéré, comme lorsqu'il s'agissait du sulfate, et pour une raison analogue; en réalité, l'action est lente parce qu'elle est entravée par une couche d'hydrogène, elle devient rapide quand ce gaz cesse de former un dépôt continu.

J'ai pu, après avoir étudié l'action de ces acides, reconnaître pourquoi l'aluminium ne décompose pas l'eau à froid, comme la chaleur de formation de son oxyde conduit à le penser. Cette décomposition a lieu en réalité, mais l'hydrogène et l'alumine qui se produisent étant tous deux capables de recouvrir la surface du métal et de le soustraire au contact avec le liquide, l'action s'arrête aussitôt, elle se produit d'une façon continue quand on empêche la formation de l'enduit protecteur. Les conclusions tirées de la chaleur de formation de l'alumine subsistent donc tout entières, et c'est en raison d'une cause purement accidentelle que l'aluminium paraît ne pas décomposer, à froid, l'eau pure ou les acides étendus.

ALUMINATES ALCALINS. — INDUSTRIE DE L'ALUMINE.

L'un des procédés actuellement employés dans l'industrie à la préparation de l'alumine, consiste à fabriquer de l'aluminate de soude en attaquant le minerai aluminique par de la soude caustique; l'aluminate obtenu est alors agité fortement avec un peu d'alumine cristallisée, telle que celle qui se produit en traitant la dissolution d'aluminate par un courant d'acide carbonique; il se précipite de l'hydrate aluminique facile à laver et, au bout de quelques heures, il ne reste qu'une faible proportion d'alumine dissoute dans le liquide qui rentre dans la fabri-

cation ; l'alumine cristallisée détermine seule la réaction et ne peut être remplacée par de l'alumine gélatineuse.

J'ai démontré que cette propriété singulière tient à la décomposition de l'aluminate par l'eau et aux transformations que subit l'alumine précipitée.

Si l'on dissout de l'aluminate de potasse, par exemple, dans de l'eau froide, le sel se détruit en alumine et potasse, jusqu'à ce que l'équilibre correspondant à la température de l'expérience soit atteint ; la liqueur filtrée est transparente, mais elle est dans un état instable, elle se trouble au bout de quelques instants, le dépôt d'alumine augmente peu à peu, il forme bientôt, contre les parois du vase, un enduit adhérent de petits cristaux transparents d'hydrate cristallisé $Al^2O^3, 3H^2O$; enfin l'aluminate se décompose graduellement et bientôt il ne reste qu'une proportion très minime d'alumine en dissolution.

J'ai donné l'explication de ce fait en montrant que l'alumine en gelée est plus soluble dans une solution étendue de potasse que l'hydrate cristallisé. Si donc on considère une solution d'aluminate en équilibre, c'est-à-dire renfermant de la potasse libre et de l'alumine dissoute dans cet alcali, il suffit d'y faire tomber un cristal d'alumine hydratée pour rompre l'équilibre ; ce cristal peut se former soit par l'introduction d'une trace d'acide carbonique, soit par une faible élévation de température en un point où un peu d'aluminate se décomposera. Dès lors, l'alumine dissoute dans la potasse libre se comporte au contact des cristaux comme une solution sursaturée de cet hydrate, elle cristallise en partie, et, devenant par cela même moins soluble que l'alumine primitivement dissoute, elle sort du champ de réaction et ne joue plus de rôle appréciable dans l'équilibre chimique de la liqueur, elle se conduit comme le fait l'hydrate de peroxyde de fer, qui provient de la décomposition d'un de ses sels par l'eau et qui, éprouvant une série de transformations à la suite desquelles il devient insoluble dans les acides étendus, amène la décomposition progressive de ces sels. Ici l'alumine devenant moins soluble dans la liqueur alcaline, amène la décomposition progressive de l'aluminate de potasse. J'ai montré du reste que tout ce qui favorise le contact de l'alumine dissoute avec les cristaux d'hydrate facilite la décomposition de l'aluminate, et que ce qui rend ce contact plus difficile la retarde. J'ai expliqué, en même temps, le rôle de l'acide carbonique de l'air quand il intervient dans le phénomène.

Puisque l'aluminate alcalin se détruit graduellement au contact de cristaux d'alumine hydratée et que l'agitation favorise sa destruction, on comprend aisément ce qui a lieu dans la préparation industrielle. En second lieu, puisque l'alumine en gelée ne peut déterminer la cristallisation de l'alumine dissoute et, par suite, rompre l'équilibre de la liqueur, il devient clair que dans la préparation elle ne puisse remplacer les cristaux d'alumine hydratée.

L'aluminate de soude se comporte absolument comme celui de potasse, et j'ai eu, au cours de mon travail, l'occasion de l'obtenir cristallisé pour la première fois, ce qui est difficile en raison de son extrême solubilité dans l'eau. Il faut mettre le sirop saturé d'aluminate en contact avec du sel desséché, exposer le mélange à des variations de température, et la matière non dissoute finit par se transformer en groupes de petites aiguilles incolores, transparentes et assez déliquescentes pour se liquéfier au contact de l'air en s'emparant de la vapeur d'eau qu'il renferme.

URANIUM.

COMPOSÉS FLUORÉS DE L'URANIUM.

J'ai obtenu un certain nombre de ces combinaisons, qui n'étaient pas connues, en faisant agir l'oxyde vert U^3O^4 sur de l'acide fluorhydrique ; l'action, lente à froid, est plus rapide vers 50° et donne une liqueur jaune et un résidu vert; la liqueur évaporée abandonne de beaux cristaux transparents de fluorhydrate de fluorure $U^2Fl^6, 2HFl$. Ce composé, chauffé dans un vase de platine, fond, puis se décompose au contact de l'oxygène ; de l'acide fluorhydrique se dégage et l'on obtient une masse qui se dissout partiellement dans l'eau et laisse un résidu noir de protoxyde d'uranium cristallisé ; la liqueur évaporée dépose des cristaux de sesquifluorure U^2Fl^6.

La substance verte, qui demeure comme résidu de l'attaque de l'oxyde salin par l'acide fluorhydrique, est difficile à purifier et son analyse conduit à la regarder comme le fluorure d'uranyle $(U^2O^2)Fl^2$; la réaction

de l'oxyde vert sur l'acide fluorhydrique peut donc être exprimée par l'équation :

$$2\,U^2O^4 + 18\,H\,Fl = 2\,(U^2Fl^6, 2\,H\,Fl) + (U^2O^2)\,Fl^2 + 6H^2O + H^2$$

que j'ai vérifiée en partant d'un poids connu d'oxyde vert et pesant les produits de la réaction.

Le fluorure d'uranyle, chauffé dans un creuset fermé, fond au rouge, puis émet des vapeurs très denses qui se condensent sur les parties les moins chaudes du creuset en belles aiguilles blanc jaunâtre transparentes ; il reste au fond du creuset des cristaux noirs de protoxyde d'uranium. Les aiguilles blanches sont un nouvel oxyfluorure $U^2\,O\,Fl^4$ et la décomposition du fluorure d'uranyle a lieu suivant la formule :

$$2\,(U^2O^2)Fl^2 = U^2OFl^4 + U^2O^2 + O$$

que j'ai vérifiée comme la précédente. L'oxyfluorure est une substance soluble dans l'eau, fondant au rouge et se volatilisant presque à la même température, en vapeurs épaisses que l'oxygène décompose immédiatement en donnant du protoxyde noir cristallisé.

Le sesquioxyde d'uranium, que la chaleur décompose en oxyde vert et oxygène, se comporte tout différemment en présence de vapeurs fluorées ; quelques gouttes d'acide fluorhydrique versées sur de l'oxyde vert que l'on calcine, déterminent le départ du quart de l'oxygène, et il reste du protoxyde cristallisé ; c'est certainement là le moyen le plus simple d'obtenir de grandes quantités de ce protoxyde pur et cristallisé.

Si, au lieu de faire agir l'oxyde vert d'uranium sur de l'acide fluorhydrique, on le chauffe avec un fluorure alcalin neutre, il se change, au bout de quelques instants, en belles paillettes, insolubles dans l'eau, d'un jaune plus ou moins foncé : c'est un oxyfluo-uranate alcalin $U^2O^2Fl^2, 4\,K\,Fl$; j'ai obtenu des composés analogues avec les fluorures de potassium, de sodium, rubidium, lithium, thallium.

Tous ces composés sont cristallisés en tables hexagonales inaltérables à l'air ; insolubles dans l'eau, ils se dissolvent avec facilité dans les acides étendus ; la chaleur ne les altère pas ; chauffés avec du sel ammoniac dans un courant d'hydrogène, ils se décomposent en laissant du protoxyde cristallisé et un chlorure alcalin, réaction qui permet de déterminer leur composition.

Quand on remplace les fluorures alcalins neutres par des

fluorhydrates de fluorures, l'oxyde vert se dissout rapidement et donne une masse fondue limpide, opaque et jaune après son refroidissement; celle-ci abandonne à l'eau chaude du fluorure alcalin et laisse une poudre cristalline qui, lorsque la majeure partie du fluorure a disparu, se dissout à son tour; on obtient alors une liqueur jaune qui dépose des cristaux quand on la refroidit. Ce sont des oxyfluo-uranates, retenant de l'eau de cristallisation en quantité qui varie avec la température à laquelle les cristaux se sont déposés.

J'ai obtenu ainsi un certain nombre de nouveaux sels dont la composition peut être représentée d'une manière générale par la formule $U^2OFl^4, 4MFl + nH^2O$, et qui m'ont été fournis par les fluorhydrates de fluorures de potassium, de rubidium et de thallium ; les oxyfluo-uranates, contrairement aux fluo-uranates sont solubles dans l'eau et cristallisent hydratés.

URANATES MÉTALLIQUES.

J'ai indiqué déjà (p. 21-22) les méthodes qui m'ont conduit à préparer ces sels à l'état de cristaux.

SÉPARATION DE L'URANIUM D'AVEC LE FER ET LE CHROME.

La séparation de ces métaux présente quelques difficultés; j'ai pu l'effectuer avec une grande exactitude, en opérant comme l'a fait M. H. Sainte-Claire Deville, pour séparer l'alumine du fer. On amène les trois métaux à l'état de peroxydes que l'on calcine dans un courant d'hydrogène; le fer est réduit à l'état de métal, et on substitue à l'hydrogène un courant d'acide chlorhydrique qui l'entraîne tout entier sous la forme de chlorure volatil. Le mélange restant d'oxydes d'uranium et de chrome est traité par l'acide azotique qui ne dissout que le premier, et les trois métaux sont ainsi séparés. On dose le fer dans son chlorure, l'uranium dans son nitrate, et le chrome à l'état d'oxyde par les procédés habituellement usités.

ARGENT.

ACTION DES IODURES ALCALINS.

Ce métal, dont la chaleur d'oxydation est faible, ne s'altère pas d'une manière appréciable au contact de l'air ; il n'en est plus de même quand on fait intervenir un iodure alcalin. Une lame d'argent placée à l'air dans une solution de l'un de ces sels ne tarde pas à se recouvrir de points brillants, qui sont de l'iodure d'argent pur si la solution est étendue ; si elle est concentrée, l'altération est beaucoup plus rapide et la lame se change complètement en iodure, conformément à l'équation suivante :

$$Ag^2 + O + 2KI \text{ diss.} = K^2O, H^2O \text{ diss.} + 2AgI + 43^{cal},8.$$

Cette réaction a lieu avec les solutions d'iodure même les plus étendues, mais la présence de l'oxygène est indispensable, car une lame d'argent enfermée dans un tube scellé, vide d'air, avec une solution d'iodure alcalin, absolument privée d'oxygène, demeure indéfiniment inaltérée. Toutefois, dans les solutions concentrées, l'iodure d'argent qui se dissout à mesure qu'il se produit donne lieu à une réaction nouvelle ; il se combine avec l'iodure alcalin et j'ai pu préparer des cristaux de l'iodure double $2(AgI, 3KI)H^2O$; ils sont déliquescents, peu altérables à la lumière, et l'eau les décompose immédiatement en séparant de l'iodure d'argent.

M. H. Sainte-Claire Deville avait montré que l'argent décompose l'iodure de potassium fondu dans un creuset de porcelaine ; il se forme du silicate de potasse et du silicium. J'ai établi qu'au contact de l'air il n'en est plus de même : le métal s'attaque rapidement, surtout dans la partie du vase qui renferme de l'air mélangé à de la vapeur d'iodure de potassium, et il se forme de l'iodure d'argent qui se dissout dans l'iodure alcalin. On savait, du reste, que dans des circonstances analogues, le sel marin fondu, lui-même, dissout l'argent avec formation de chlorure et d'alcali.

AZOTATE D'ARGENT.

Le nitrate d'argent est susceptible de s'unir aux azotates alcalins pour donner des sels doubles remarquables; ce sont des composés formés par l'union de molécules égales des deux azotates ; ils se déposent facilement en beaux cristaux volumineux et transparents qui, comme le nitrate d'argent lui-même, dérivent d'un prisme orthorhombique et sont anhydres comme lui. J'ai obtenu ces composés auxquels on peut attribuer la formule générale $Az^2O^5Ag^2O, Az^2O^5M^2O$ avec le potassium, le rubidium, l'ammonium.

Mais le sodium ne donne rien d'analogue ; lorsqu'on dissout du nitrate d'argent dans une solution d'azotate de soude et qu'on fait cristalliser la liqueur, le sel alcalin impose sa forme au nitrate d'argent, et l'on obtient de beaux cristaux transparents : ce sont toujours des rhomboèdres, mais ce ne sont pas des combinaisons définies ; ils renferment des proportions des deux nitrates essentiellement variables avec la composition de la liqueur mère, et le dimorphisme du nitrate d'argent qui, on le sait, peut cristalliser tantôt en prismes orthorhombiques, tantôt en rhomboèdres, se trouve ici nettement accusé.

Le lithium se conduit comme le sodium et ne donne avec le sel d'argent que des rhomboèdres à composition variable. Cette différence entre le potassium et le sodium est l'une de celles qui m'ont conduit à considérer deux groupes bien distincts dans les métaux alcalins.

CUIVRE.

SULFURE DE CUIVRE.

Le sulfure de cuivre est comme ceux de mercure, d'antimoine, etc... susceptible de se combiner aux sulfures alcalins, mais il éprouve auparavant une décomposition partielle.

Mis en contact avec une solution étendue de sulfure de potassium, par exemple, il paraît ne pas s'y modifier et cependant il a perdu

du soufre et s'est changé en sulfure cuivreux conformément à l'équation :

$$6\,CuS\ \text{sol.} + K^2S\ \text{diss.} = 3\,Cu^2S\ \text{sol.} + K^2S^4\ \text{diss.} + 4^{cal},6\ \text{environ};$$

il est facile de constater en effet qu'une solution étendue de monosulfure alcalin qui, par les acides étendus, donne un imperceptible dépôt de soufre qui la rend à peine opaline, devient rouge orangé quand elle a été mise en contact avec du sulfure cuivrique ; elle a pris la couleur et l'odeur caractéristiques des solutions de polysulfures, et les acides étendus y donnent un abondant dépôt de soufre qui se rassemble en grumeaux, quand on la chauffe à 100°.

Une solution concentrée de sulfure alcalin donne lieu à la même décomposition ; mais de plus le sulfure cuivreux formé s'unit au sulfure alcalin et donne de beaux cristaux, tantôt en lames transparentes rouge foncé, tantôt en longues aiguilles minces, très brillantes, à reflets verdâtres chatoyants ; les deux sortes de cristaux sont formés par le même sulfure double : $4\,Cu^2S, K^2S$.

On peut obtenir le même composé en plongeant une lame de cuivre dans une solution concentrée et froide de monosulfure de potassium ; elle ne tarde pas à se recouvrir de belles aiguilles brillantes qui augmentent peu à peu. Si l'on opère dans un vase fermé, les cristaux cessent bientôt de s'accroître et le phénomène s'arrête, car la présence de l'oxygène est nécessaire ; mais au contact de l'air il n'en est plus ainsi et l'opération continue, car on a :

$$K^2S\ \text{diss.} + O + Cu = K^2O\ \text{diss.} + CuS\ \text{sol.} + 62^{cal},6.$$

A mesure qu'il se produit, le sulfure cuivrique se dédouble en soufre et sulfure cuivreux ; celui-ci se combine au sulfure alcalin pour former le sel double $4\,Cu^2S, K^2S$, et le soufre reste à l'état de polysulfure dans la liqueur. Au contraire, à l'abri de l'air et dans une solution de sulfure alcalin bien privée d'oxygène, le cuivre demeure indéfiniment inaltéré quelle que soit la durée de l'expérience.

L'eau décompose le sulfure double de cuivre et de potassium, en lui enlevant du sulfure alcalin, conformément aux lois habituelles de la décomposition des sels par ce liquide.

ANTIMOINE.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

(En commun avec M. R. Metzner.)

La question de savoir si l'antimoine est attaqué ou ne l'est pas, par l'acide chlorhydrique, était très controversée, les opinions exprimées par les auteurs très différentes, et les résultats indiqués fort divergents. Nous avons pu établir que ces divergences étaient dues aux impuretés du métal employé par les divers expérimentateurs et à l'intervention accidentelle de l'oxygène de l'air.

L'antimoine retient en effet avec énergie de petites quantités de sulfure ou de métaux étrangers, et nous avons dû préparer d'abord du métal pur, ce qui offre quelques difficultés ; puis, pour supprimer toute cause d'erreur, nous avons introduit ce métal dans un tube de verre fermé à une extrémité et étiré à l'autre en un tube fin, recourbé de manière à constituer un tube de dégagement ; l'appareil rempli d'acide chlorhydrique, tantôt concentré, tantôt étendu, a été plongé dans un vase rempli de la même liqueur, son extrémité engagée dans une petite éprouvette destinée à recueillir les gaz susceptibles de se dégager, à froid au bout de plusieurs semaines, à chaud, à l'ébullition. Que l'acide soit concentré ou étendu, jamais nous n'avons recueilli d'hydrogène.

Et cependant, pendant longtemps, nous avons constaté que cet antimoine, en apparence inattaqué, se dissolvait, en petite quantité il est vrai. Nous avons établi que le fait tient à l'introduction d'un peu d'air dont il est difficile d'éviter totalement la présence, et comme l'oxyde d'antimoine est fort exothermique, le métal divisé s'oxyde même à froid soit au contact de l'air, soit dans l'eau aérée ; nous avons réussi à obtenir des dissolutions exemptes d'oxygène, dans lesquelles cette fois, quelle que soit leur teneur en acide, aucune dissolution de métal n'avait lieu, et par conséquent nous avons définitivement établi que l'acide chlorhydrique et l'antimoine purs ne réagissent pas l'un sur l'autre, quelles que soient la concentration de la liqueur acide, la température de l'expérience et la durée du contact.

SULFURE D'ANTIMOINE.

Le sulfure hydraté précipité à froid par l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure d'antimoine, se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique en régénérant du chlorure métallique et dégageant de l'acide sulfhydrique ; celui-ci se dissout dans la liqueur et dès lors entre les deux acides chlorhydrique et sulfhydrique, vis-à-vis le chlorure et le sulfure d'antimoine, s'établissent des actions inverses et réciproques qui donnent lieu à des équilibres.

A chaud, l'action est analogue ; mais les hydrates d'acide chlorhydrique sont plus facilement dissociables, et comme, d'autre part, l'hydrogène sulfuré se dissout moins bien, la quantité de ce gaz qui intervient pour déterminer l'équilibre, diminue à mesure que la température s'élève davantage ; l'acide chlorhydrique tend toujours à décomposer le sulfure, l'hydrogène sulfuré à le régénérer, et quand les conditions de température deviennent telles que le sulfure hydraté ne puisse plus prendre naissance, on voit apparaître du sulfure anhydre et cristallisé. Ainsi, quand on fait bouillir du sulfure orangé hydraté avec une solution étendue d'acide chlorhydrique, on n'observe rien tout d'abord qu'une attaque lente du sulfure avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; mais par la suite de l'ébullition, l'eau s'évapore, la liqueur se concentre par degrés insensibles, les équilibres se modifient sans cesse ; bientôt la température devient telle que l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'antimoine ne peut plus donner de sulfure hydraté, on voit alors apparaître quelques cristaux de sulfure anhydre, et en quelques instants tout le précipité orangé est transformé.

On arrive au même résultat en substituant l'acide sulfuriqne à l'acide chlorbydrique ; toutefois ce n'est que dans une liqueur très concentrée que les sulfates décrits par Peligot peuvent se produire, et que l'hydrogène sulfuré peut par suite les décomposer ; les équilibres s'établissent toujours de la même manière entre les acides sulfurique et sulfhydrique, le sulfure et le sulfate d'antimoine ; l'hydrogène sulfuré ne peut plus, dans les conditions où les sulfates se produisent, donner du sulfure hydraté, aussi peu à peu tout le sulfure orangé se transforme et cristallise.

J'ai, grâce à ces réactions, pu reproduire par voie humide le sulfure

d'antimoine naturel. Les cristaux obtenus sont prismatiques, brillants, doués, comme les cristaux naturels, de l'éclat métallique; leur densité est 5,02, un peu supérieure à celle de la stibine naturelle, qu'on ne rencontre pas d'ailleurs à l'état de pureté.

Le sulfure d'antimoine mis en présence de dissolutions de sulfures alcalins s'y dissout avec une facilité remarquable; une solution concentrée de monosulfure de potassium donne une liqueur qui, évaporée avant d'avoir été saturée de sulfure métallique, dépose de gros octaèdres transparents, jaune clair, de sulfure double Sb^2S^3, $2K^2S$. L'eau décompose cette substance, aussi ne peut-elle pas se former dans une solution plus étendue de sulfure alcalin; celle-ci donne lieu à la formation de petits cristaux, rouge clair, transparents, fusiformes correspondant à la formule : $2Sb^2S^3$, K^2S, $3H^2O$. Ce nouveau sel double présente le fait intéressant d'être altérable à la lumière; il noircit en quelques instants quand on l'expose aux rayons du soleil.

Non seulement le sulfure d'antimoine est capable de donner avec les sulfures alcalins les sels doubles précités; mais une solution de ces sulfures, trop étendue pour permettre la formation des sels doubles, donne lieu à une transformation curieuse du sulfure d'antimoine qui devient colloïdal et altérable par les rayons lumineux. Si à du sulfure orangé mis en suspension dans l'eau, on ajoute une faible quantité de sulfure alcalin, la matière orangée se transforme, au bout de quelques instants, en une gelée compacte, brun rouge couleur de foie, et soluble dans un excès de sulfure alcalin. Il en résulte que toute dissolution formée en présence de sulfure d'antimoine en excès, étendue de beaucoup d'eau, se colore en rouge plus ou moins foncé, et après un temps variable, se prend en gelée transparente dont la teinte varie du jaune rougeâtre au rouge carmin foncé; jamais cette transformation ne peut se produire quand la liqueur primitive a été préparée en présence d'un excès de sulfure alcalin.

Ces phénomènes, que j'ai suivis dans tous leurs détails, se rattachent à l'existence des sulfures doubles formés par l'antimoine avec les métaux alcalins, à la décomposition de ces sels doubles sous l'influence de l'eau, et aux équilibres qui régissent cette décomposition.

BISMUTH.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

(En commun avec M. R. Metzner.)

Les divergences constatées dans les opinions des chimistes concernant l'action de l'antimoine sur l'acide chlorhydrique, se reproduisaient au sujet du bismuth. Nous avons prouvé qu'elles tenaient aux mêmes causes. En opérant avec du métal parfaitement pur, nous avons répété les expériences faites avec l'antimoine, et nous avons prouvé que, comme lui, le bismuth n'éprouve aucune action de la part de l'acide chlorhydrique à la condition de se mettre à l'abri de toute trace d'oxygène; mais la présence de ce gaz modifie la réaction, et entraîne la dissolution d'une quantité de métal proportionnelle à celle d'oxygène introduit. La facilité plus ou moins grande avec laquelle le bismuth, l'antimoine et l'arsenic se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en présence de l'air, est en relation immédiate avec la chaleur d'oxydation de ces trois corps.

CADMIUM.

SULFURE DE CADMIUM.

Le cadmium est rangé habituellement au nombre des métaux dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins; j'ai montré que cette opinion n'est pas tout à fait exacte.

Le sulfure de cadmium est en effet soluble, même à froid, dans une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque et, en effet, en ajoutant à ce réactif quelques gouttes d'une solution étendue d'un sel de cadmium, le précipité jaune caractéristique, qui se produit tout d'abord, ne tarde pas à disparaître; la solubilité du sulfure augmente quand la

température s'élève et devient, vers 60°, double de ce qu'elle était à froid. Une dissolution de sulfure ammoniacal, saturée à chaud de sulfure de cadmium, dépose, quand on la refroidit très lentement, des cristaux très petits, mais transparents, de ce sulfure.

La solution saturée à froid de sulfure de cadmium en retient 2^{gr} environ par litre ; aussi l'on comprend qu'une liqueur qui ne renferme que peu de ce métal ne donne aucun précipité par le sulfure d'ammonium. Cette solubilité peut occasionner des erreurs en analyse, et, par conséquent, pour la recherche du cadmium, au lieu d'employer le sulfhydrate d'ammoniaque, il est préférable d'avoir recours aux sulfures de potassium et de sodium qui, à la température ordinaire, et même à 50°, ne dissolvent que des quantités inappréciables de sulfure de cadmium.

SODIUM.

AZOTATE DE SOUDE.

Les nombres donnés par les divers auteurs comme exprimant la solubilité de ce sel dans l'eau à diverses températures ne concordaient pas entre eux et paraissaient indiquer, vers zéro, un maximum de solubilité; de plus, d'après les chiffres indiqués, une solution saturée à zéro aurait dû déposer des cristaux pour peu que la température vînt à varier dans un sens ou dans l'autre. J'ai montré qu'il ne se produit rien de semblable, et j'ai déterminé la solubilité du nitrate de soude entre zéro et 68° ; elle est représentée par une courbe très régulière.

Mais une dissolution saturée à zéro ne cristallise pas quand on la refroidit; on peut abaisser sa température jusqu'à — 15° sans qu'elle se trouble; l'agitation, l'addition d'un cristal de nitrate ne provoquent pas davantage la cristallisation, on n'est donc pas en présence d'une dissolution sursaturée. Vers — 15°,7 on voit apparaître des cristaux, mais ce sont des lames micacées, minces, formées d'aiguilles accolées, et non plus des rhomboèdres, et entre — 16° et — 20° la liqueur se prend en une masse solide d'aiguilles enchevêtrées. Les cristaux qui se produisent à — 15°,7 fondent à cette même température en un liquide qui peut

être refroidi avec précaution jusqu'à — 17°; l'introduction d'un cristal provenant d'un tube plus froid provoque immédiatement alors la cristallisation de la substance et la température remonte à — 15°,7.

Ce sont là les caractères d'une combinaison définie, et en effet les cristaux, comme le liquide, ont une composition exprimée par la formule $Az^2O^5, Na^2O, 14H^2O$; cet hydrate est solide au-dessous de — 15°,7, liquide au-dessus de cette température, et, dans cet état, sa densité à zéro est 1,357.

Le nitrate de soude peut donc, comme celui de lithine, contracter combinaison avec l'eau à basse température; il s'écarte par là du nitrate de potasse qui ne donne d'hydrate dans aucune circonstance.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX ALCALINS.

En m'appuyant sur la propriété de l'azotate de soude de former un hydrate, et sur quelques autres phénomènes que j'ai découverts, puis considérant un certain nombre de faits connus, j'ai été conduit à reconnaître que les métaux alcalins ne forment pas un ensemble homogène. Si nous comparons le potassium et le sodium, par exemple, j'ai fait voir que tandis que l'azotate de potasse est toujours anhydre, celui de soude peut être hydraté; que, tandis que le premier donne, avec le nitrate d'argent, des combinaisons bien définies, le second ne donne rien d'analogue; que le sulfate de potasse cristallise anhydre, tandis que celui de soude est hydraté le plus souvent et que la soude ne donne pas, avec les sulfates de plomb et de chaux, les composés qui se produisent avec le sulfate de potasse. D'autre part, les chlorure, bromure, iodure de potassium cristallisent anhydres, et ceux de sodium hydratés; le chloroplatinate de potasse est anhydre et insoluble dans l'eau; le chloroplatinate de soude est hydraté et soluble; il en est de même des phosphomolybdates de ces deux métaux; au contraire, tandis que le fluorure de potassium est hydraté et très soluble dans l'eau, celui de sodium est anhydre et fort peu soluble; le chlorate et le perchlorate de potasse font également, par leur solubilité très faible, contraste avec les sels de soude extrêmement solubles dans l'eau. Le sulfate de potasse se combine, à molécules égales, avec un certain nombre d'autres sulfates: magnésie, zinc, nickel, cobalt, fer, cuivre, etc., et les cristaux, qui retiennent toujours six molécules d'eau, appartien-

nent tous au système clinorhombique. Ces propriétés et quelques autres séparent d'une manière remarquable le potassium du sodium.

Or, toutes les propriétés qui viennent d'être signalées comme appartenant au potassium se retrouvent chez le rubidium, le césium, l'ammonium et le thallium; le lithium, au contraire, partage celles du sodium. La division des métaux alcalins, que j'ai proposé de partager en deux groupes, me paraît donc appuyée sur un ensemble important de données expérimentales.

ACIDE BORIQUE.

Les recherches que j'ai exposées, p. 19, relativement à la production des borates, m'ont obligé à faire de nombreux dosages d'acide borique, et je me suis trouvé en présence de deux procédés principaux, qui d'après leurs auteurs eux-mêmes, exigeaient beaucoup de temps et de dextérité pour ne donner que des résultats incertains; j'ai donc été conduit à rechercher quelque autre méthode et je suis arrivé à un procédé très satisfaisant, intimement lié du reste à la formation de borates par voie sèche. Je dose en effet l'acide borique à l'état de borate de chaux anhydre, cristallisé et de composition parfaitement définie, en m'appuyant sur ce fait qu'un mélange d'acide borique et de chlorure de calcium étant chauffé dans un creuset de platine avec un excès de sel marin, l'acide borique se transforme tout entier en borate de chaux dont les cristaux se réunissent en un anneau à la surface du liquide fondu; comme ils sont insolubles dans l'eau, il est facile de les séparer de la masse soluble qui les empâte. Ce procédé ne présente ni complications ni difficultés sérieuses, il ne demande en général que peu de temps et s'applique dans tous les cas que j'ai considérés. Il convient de prendre quelques précautions, que j'ai signalées, mais en les observant, on arrive à doser rigoureusement l'acide borique dans ses composés, que ceux-ci soient ou non solubles dans l'eau, et quelle que soit la nature de la base combinée à l'acide borique.

J'ai montré que la même méthode convient aussi quand on veut déterminer l'acide borique qui se trouve dans quelques silicates naturels tels que la datholite et la botryolithe; j'ai indiqué enfin qu'on peut l'appliquer encore aux substances qui renferment à la fois de l'acide borique et du fluor.

En résumé, qu'il s'agisse de borates simples ou de combinaisons renfermant, outre l'acide borique, de la silice ou du fluor, j'ai indiqué une méthode qui permet d'arriver toujours à déterminer la quantité d'acide borique en le dosant sous la forme de borate de chaux cristallisé, et, sans insister sur les diverses circonstances qui peuvent se présenter, cette méthode paraît s'appliquer dans tous les cas au dosage de l'acide borique, quelle que soit la combinaison dans laquelle il est engagé.

J'ai étudié aussi quelques propriétés de l'acide borique : j'ai mesuré sa densité à diverses températures, son coefficient de dilatation et sa loi de solubilité dans l'eau, entre 0 et 100°, sur laquelle on n'avait que des indications peu nombreuses et ne concordant pas entre elles. J'ai déterminé la chaleur de combinaison de l'acide anhydre avec l'eau, elle est considérable et donne lieu à une intéressante expérience de cours : si l'on mélange, en effet, en proportions convenables, de l'eau et de l'acide borique anhydre pulvérisé, on fond en quelques instants un lingot d'alliage de Darcet placé au milieu du mélange et l'on voit se dégager en même temps une grande quantité de vapeur d'eau; la quantité de chaleur dégagée par la combinaison se trouve être ainsi mise en évidence de deux manières différentes.

CARBONATES DE BASES ORGANIQUES.

On ne connaissait aucune combinaison de l'acide carbonique avec les bases de la série aromatique; avec l'aniline par exemple, ce gaz ne s'unit pas à la température ordinaire, et quand on mélange un sel d'aniline avec un carbonate ou un bicarbonate alcalins, la base se sépare et de l'acide carbonique se dégage.

Le fait tient à ce que les carbonates qui peuvent se produire présentent, à la température de l'expérience, une tension de dissociation bien supérieure à la pression atmosphérique ; si en effet l'on comprime dans l'appareil de M. Cailletet de l'aniline avec de l'acide carbonique sec, celui-ci se liquéfie en partie, puis on voit bientôt se former des aiguilles transparentes, brillantes qui, à une température inférieure à + 8°, s'accroissent jusqu'à ce que toute la masse se solidifie.

J'ai prouvé de cette façon que l'aniline et l'anhydride carbonique s'unissent pour former un carbonate, cristallisé au-dessous de + 8°,

liquide au-dessus de cette température ; ce carbonate est soluble dans l'aniline, insoluble dans l'acide carbonique liquide ; il se décompose quand on diminue la pression, les cristaux bouillonnent en dégageant de l'acide carbonique et peu à peu disparaissent pour se reformer dès qu'on comprime le mélange. J'ai pu mesurer la tension de dissociation de ce corps, elle s'accroît très rapidement quand la température s'élève ; sa valeur est égale à 6^{atm} environ à zéro, elle est déjà de 28^{atm} au voisinage de $+ 7°$.

L'orthotoluidine donne de la même façon un carbonate formé par des molécules égales d'anhydride et de base ; ce sont de belles aiguilles blanches qui se dissocient quand on diminue la pression de l'acide carbonique qui les environne.

L'α-métaxylidine se comporte comme les bases précédentes, en ce quelle absorbe l'acide carbonique avec lequel on la comprime, mais même à — 12° on n'obtient pas de cristaux.

J'ai montré enfin que la pyridine et l'acide carbonique mis en présence à — 10°, même sous la pression de 60^{atm}, ne sont pas susceptibles de contracter combinaison dans ces circonstances.

SELS D'ANILINE.

J'ai préparé bien cristallisés, un certain nombre de sels de cette base formés soit par des acides métalliques presque insolubles dans l'eau, soit par des oxydants énergiques ; ils ont été obtenus par voie de double décomposition en mélangeant des solutions de chlorhydrate d'aniline et d'un sel ammoniacal, en opérant dans les conditions convenables de température et avec des liqueurs plus ou moins concentrées. J'ai pu obtenir ainsi un molybdate, un tungstate, trois vanadates, un iodate, un chlorate et un borate d'aniline. Les sels formés par des acides oxydants énergiques sont peu stables ; l'iodate se colore à la lumière ; quand on le chauffe doucement, il paraît d'abord n'éprouver aucune modification, puis, au-dessous du rouge, il détone tout à coup avec production d'épaisses fumées d'iode. Le chlorate est bien plus instable encore : il noircit, en quelques instants, à la température ordinaire et détone aux environs de 20°.

SULFURE DE SÉLÉNIUM.

Berzélius regardait ces métalloïdes comme susceptibles de se combiner en toutes proportions; Ratke, à l'aide de cristallisations fractionnées dans le sulfure de carbone, avait obtenu des cristaux de composition variable qu'il regardait comme des mélanges isomorphes de divers composés.

J'ai montré qu'il existe une combinaison définie et bien cristallisée de soufre et de sélénium, qu'on peut obtenir en précipitant une solution étendue d'acide sélénieux par un courant d'hydrogène sulfuré en maintenant la température au voisinage de zéro; le précipité qui se forme, lavé, séché dans le vide, puis mouillé soit avec de la benzine, soit avec du sulfure de carbone, se transforme peu à peu en belles paillettes jaune orangé, transparentes, du composé SeS, dont la densité à zéro est 3,035. Ce nombre, comparé à la densité moyenne 3,206 que l'on calcule en partant du soufre prismatique et du sélénium amorphe, m'a fait voir que la combinaison des deux éléments a eu lieu avec dilatation et que l'on a affaire à un composé endothermique. En effet, il est très peu stable : le sulfure de carbone le dissout, mais en même temps il le décompose et la solution évaporée donne d'abord du soufre, puis des cristaux de plus en plus riches en sélénium, mais jamais le sulfure de sélénium.

L'alcool le décompose également, le noircit et le sépare en ses éléments; mis en contact avec une solution de sulfure alcalin, il se colore en brun foncé en raison d'une attaque superficielle qui lui enlève un peu de soufre, et le produit ainsi altéré est, bien plus facilement que le sulfure de sélénium pur, attaqué par un certain nombre de réactifs.

HYDRATE DE CHLORE.

Cette matière se présente habituellement sous la forme d'une masse molle dans laquelle il est à peu près impossible de distinguer la forme des cristaux qui la constituent. J'ai montré qu'en enfermant cet hydrate avec un excès d'eau, dans un tube en V dont on chauffe une des

branches, ce composé se détruit et le chlore va se liquéfier dans la partie froide de l'appareil ; en abandonnant le tube à lui-même, on constate, au bout de vingt-quatre heures, qu'une petite quantité d'hydrate s'est reformée au milieu de l'eau, tandis que la majeure partie du chlore liquide est demeurée à cet état dans la portion du tube où il s'est primitivement condensé. Peu à peu, à la surface de l'eau, se forme une couche d'hydrate qui s'agglomère en une sorte de membrane cristallisée, elle rend difficile la communication entre l'eau et le chlore liquide, et bientôt une partie de ce dernier vient se rassembler au-dessus de cette membrane; l'hydrate formé dans la partie courbe du V se trouve alors compris entre deux couches de chlore liquide et constamment plongé dans une atmosphère de chlore gazeux. Dans ces conditions, les cristaux confus se modifient peu à peu ; ils se changent en cristaux isolés, jaune verdâtre, transparents, très réfringents, chargés de nombreuses facettes, et pouvant atteindre 2 à 3^{mm} de longueur.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

En étudiant les mélanges réfrigérants formés de phosphate de soude et d'acide chlorhydrique, j'ai remarqué que, grâce à l'insolubilité du sel marin dans cet acide, on peut obtenir de l'acide phosphorique avec une très grande facilité. Il suffit de diriger, dans une solution de phosphate de soude, un courant de gaz acide chlorhydrique de manière à en saturer la liqueur, tout le sodium se précipite à l'état de sel marin ; le liquide clair, décanté et distillé dégage de l'acide chlorhydrique qui peut servir à une opération nouvelle, et le résidu qui reste dans l'appareil distillatoire est de l'acide phosphorique sirupeux pur. Cette réaction pourrait être la base d'une préparation en grand de l'acide phosphorique.

NATURE ET COMPOSITION DES EAUX DE CAEN.

(En commun avec M. Picard.)

Nous avons donné, dans ce travail, l'analyse complète de 16 échantillons d'eau pris dans les différentes sources et les divers cours d'eau de la ville de Caen ; on n'avait auparavant aucune donnée sur la nature de ces eaux.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES

ÉTUDES SUR LA PILE.

On sait de quel emploi fréquent est la pile Leclanché, à cause de sa faible résistance et de l'économie qu'elle présente, puisqu'elle ne s'use pas sensiblement tant qu'elle demeure en circuit ouvert; on a tenté à plusieurs reprises de donner l'explication des phénomènes qui se passent pendant qu'elle fonctionne, mais sans tenir compte de tous les composés qui s'y produisent. En examinant la question de nouveau, j'ai été amené à faire d'abord l'étude d'autres piles analogues mais plus simples, et c'est la connaissance de ce qui se passe dans celles-ci qui m'a permis de comprendre ce qui a lieu dans la pile Leclanché ordinaire.

J'ai considéré d'abord un élément zinc-platine plongé dans une dissolution de sel marin; il donne lieu à la production d'une force électromotrice de laquelle résulte un courant allant du platine au zinc dans le fil qui les réunit, et ce courant provoque une électrolyse du sel marin, exothermique dans ces conditions. Celle-ci donne lieu à de la soude et à du chlore qui attaque le barreau de métal; mais grâce à la différence de densité que présente la solution de sel marin, quand elle est chargée de soude ou quand elle renferme du chlorure de zinc, l'alcali qui, pendant l'électrolyse, se produit près de la lame de platine et y forme une couche mince, tend à monter à la surface du liquide, tandis que le chlorure de zinc formé près du barreau de métal tend à descendre le long de ce barreau jusqu'au fond du vase. Le liquide de la pile n'est donc pas homogène; chargé de chlorure de zinc en certaines parties où il est exempt de soude, il est au contraire, en d'autres régions, fortement alcalin mais exempt de chlorure métallique, et de l'oxyde de zinc se produit là où le chlorure et l'alcali arrivent en contact. Aussi, quand la pile fonctionne, on voit, au bout de quelques temps, la partie supé-

rieure du barreau s'envelopper d'une couche d'oxyde qui descend graduellement et finit par s'épanouir en une sorte de nappe, formant une cloison horizontale qui partage le liquide salé en deux portions fort inégales et de composition très différente ; au-dessous de cette cloison le liquide est alcalin et ne contient pas de zinc dissous ; au-dessus il est chargé de chlorure de zinc, mais ne renferme pas d'alcali ; j'ai rendu compte de tous les détails des phénomènes, et j'ai montré à quelles causes il faut les attribuer.

J'ai remplacé ensuite dans cet élément le zinc par le cadmium qui, en raison de sa chaleur d'oxydation beaucoup moindre ne décompose pas l'eau à la température ordinaire. Mais en y regardant de près, on arrive à constater que l'électrolyse du sel marin par un couple cadmium-platine est encore exothermique, si l'on fait entrer en ligne de compte la chaleur de formation des chlorures, doubles de cadmium et de sodium, ainsi que la chaleur de combinaison de l'hydrogène avec le platine sur lequel il va se dégager ; il se formera donc, lors du fonctionnement de cette pile, de la soude et du chlore qui donne lieu à la production de chlorure de cadmium, et le mouvement des diverses portions du liquide qui présentent des densités différentes se produit, comme dans le cas du zinc, en donnant lieu à des phénomènes tout à fait analogues.

J'ai examiné les modifications qui surviennent quand on remplace dans ces éléments la lame de platine soit par un des agglomérés dont on fait usage habituellement dans la pile Lechanché, et qui sont accolés à une lame de charbon de cornue formant le pôle négatif, soit par un vase poreux rempli d'un mélange de coke et de bioxyde de manganèse dans lequel est immergée la lame de charbon, dispositif aussi fréquemment employé. J'ai montré que les phénomènes qui se produisent, les apparences que peuvent présenter les dépôts d'oxyde de zinc ou de cadmium, s'expliquent aisément, comme dans les éléments simples ; que la forme et la distance des électrodes influent sur les résultats, mais que tous les faits observés rentrent dans un cas général et qu'on en peut rendre compte par l'électrolyse du sel marin d'une part, par le mouvement plus ou moins facile de liquides de densités et de compositions différentes, d'autre part.

Arrivons maintenant à la pile formée par un système zinc-platine, immergé dans une solution de sel ammoniac ; ici les choses se compliquent, en ce sens que non seulement le zinc peut décomposer l'eau, mais que l'oxyde de zinc se dissout facilement dans le sel ammoniac en

donnant des composés particuliers formés avec dégagement de chaleur. De plus, comme ces combinaisons sont détruites par l'eau, ce ne sont pas les mêmes qui se produisent dans des liqueurs à divers titres de sel ammoniac; par conséquent la concentration de ces liqueurs jouera un rôle dans les phénomènes, ce qui n'avait pas lieu avec les solutions de sel marin.

J'ai montré que, même en ne tenant pas compte de la formation de ces sels doubles, l'électrolyse d'une solution de sel ammoniac par un couple zinc-platine est une opération exothermique, et la décomposition de ce chlorure sous l'influence du courant qui se produit donne du chlore et de l'ammoniaque qui entre en dissolution. Au voisinage de la lame de platine, l'ammoniaque qui se produit diminue la densité de la solution salée ; elle est augmentée au contraire auprès du barreau de métal grâce à la formation de chlorure de zinc ; donc, comme avec le sel marin, le liquide de la pile ne reste pas homogène, le chlorure de zinc tendant à descendre vers la région inférieure tandis que l'ammoniaque s'élève près de la surface ; le liquide se partagera par conséquent en portions ne présentant ni la même densité, ni la même composition. Il y aura réaction là où le chlorure de zinc rencontre la liqueur alcaline, mais sans donner lieu à la formation d'un dépôt d'oxyde, car celui-ci se changera en composés solubles, dont la composition varie avec la concentration du sel ammoniac et qui se déposent quand la liqueur en devient saturée ; on n'observera donc plus autour du barreau de zinc une gaine d'oxyde se prolongeant à un certain niveau par une sorte de cloison perméable, mais seulement un dépôt, sur ce barreau, de cristaux dont l'aspect et la composition diffèrent avec la composition des liqueurs qui baignent les deux métaux.

J'ai étudié enfin le cas où l'on substitue au zinc le cadmium qui, non seulement ne décompose pas l'eau comme lui, mais qui est également sans action à froid sur les dissolutions de chlorhydrate d'ammoniaque. Les choses ont lieu dans une pile ainsi constituée comme dans la pile au zinc, à cela près qu'il se forme des combinaisons d'oxyde de cadmium et de chlorure d'ammonium ; il y a électrolyse du sel ammoniacal avec production d'ammoniaque et de chlorure de cadmium, qui occasionnent dans les diverses régions du liquide des différences de densité et de composition. Là où ces liqueurs arrivent en contact, le composé : $CdO, 2(AzH^4Cl)$ prend naissance, et comme il est peu soluble, on voit se reproduire, avec le cadmium, des phénomènes du

même genre que ceux que nous avons constatés dans le cas du zinc et du sel marin ; le cadmium s'enveloppe d'une gaine qui, à une certaine hauteur au-dessus du fond du vase, se prolonge par une nappe horizontale séparant la liqueur en deux parties, mais cette gaine au lieu d'être constituée par un oxyde amorphe est formée par de beaux cristaux de la combinaison d'oxyde de cadmium et de chlorure ammoniacal.

En substituant à la lame de platine de nos éléments, le vase poreux ou l'aggloméré employés dans la pile Leclanché, j'ai montré que les dépôts de cristaux sur les diverses parties des éléments se modifient ainsi que la composition du liquide en ces divers points. Mais si la forme et la disposition des électrodes jouent un rôle, comme dans les piles au sel marin, nous avons pu encore rendre compte aisément de tous les faits observés comme lorsqu'il s'agissait des éléments simples.

Au résumé, j'ai fait voir que dans toutes les piles que j'ai étudiées l'action fondamentale est une électrolyse, toujours exothermique, de la liqueur salée, de laquelle résultent un alcali et du chlore qui forme avec le métal employé, le chlorure correspondant. Grâce aux différences de densité que présentent les solutions alcalines et les liqueurs chargées de chlorures métalliques, le liquide de la pile n'a pas la même composition en tous ses points, par suite la résistance de ses diverses couches horizontales au passage du courant est variable, et l'électrolyse ne se fait pas à tous les niveaux avec la même intensité, circonstance qui explique une partie des phénomènes observés. D'autre part, le mélange de l'alcali et du sel métallique donne lieu tantôt à la précipitation d'un oxyde, tantôt à la formation de composés cristallisés plus ou moins complexes, plus ou moins solubles, et le dépôt de ces corps dans telles ou telles régions du liquide, est la cause de tout un ensemble de faits dont nous avons donné l'explication.

ACTION DE QUELQUES MÉTAUX SUR LEURS CHLORURES.

(En commun avec M. R. Metzner.)

On sait depuis longtemps que lorsqu'on plonge une lame d'étain dans une solution de protochlorure faite dans l'acide chlorhydrique et surmontée d'une couche d'eau, il se forme rapidement des cristaux

d'étain à la surface de séparation et au voisinage ; cette cristallisation du métal n'avait pas été expliquée.

Nous avons démontré qu'il s'agit ici d'un phénomène d'électrolyse ; si l'on considère en effet le système constitué par la lame de métal et les deux liquides, il revient à deux électrodes identiques plongeant dans deux solutions différentes, séparées par leur surface de contact et l'on aperçoit comme sources de force électromotrice, d'une part, le contact de l'étain avec la liqueur acide qui le dissout, d'autre part, le contact des liquides par leur surface commune à travers laquelle l'acide chlorhydrique se diffuse dans l'eau avec un dégagement notable de chaleur et production d'un courant allant de l'acide à l'eau, à travers la surface de séparation. Or, la cristallisation de l'étain est bien due à une électrolyse, car on peut remplacer la portion de la lame d'étain qui, au-dessus de la surface de séparation, joue le rôle d'électrode négative, par tout autre conducteur, tel qu'un fil de platine ; mais si l'on vient à remplacer cette lame par un système de deux barreaux, placés sur le prolongement l'un de l'autre et séparés par une partie isolante traversant la surface de séparation, il ne se produit plus rien, jusqu'à ce que, grâce aux progrès de la diffusion, la base du barreau supérieur et le haut du barreau inférieur soient noyés dans des liquides conducteurs de composition différente qui les mettent en communication ; on voit alors apparaître des cristaux sur cette base et sur ce sommet.

En second lieu, l'attaque de l'étain par l'acide chlorhydrique et le courant qui en résultent sont indispensables, car on n'observe plus la formation de cristaux si la couche liquide inférieure est une dissolution neutre de chlorure d'étain.

Nous avons montré enfin que ce courant est insuffisant pour électrolyser à lui seul le sel d'étain dissous ; que la force électromotrice qui prend naissance au contact des deux liquides et le courant dû à la diffusion de la liqueur acide dans l'eau, ne suffisent pas davantage pour provoquer l'électrolyse, mais que la réunion de ces deux causes est indispensable ; nous avons pu rendre compte de tous les phénomènes que l'on observe. de la séparation de l'étain sous tous les aspects qu'il peut présenter, depuis une poudre noire très divisée, jusqu'à des cristaux très brillants et très nets, aspects divers que l'on rencontre, suivant que l'on donne à l'expérience telle ou telle disposition particulière.

L'étain n'est pas le seul métal capable de cristalliser de cette façon; nous avons obtenu avec le cadmium des résultats du même genre auxquels les mêmes explications sont applicables et, en plongeant une lame de cadmium dans une solution acide de son chlorure, surmontée d'une couche d'eau, nous avons vu se former de très belles aiguilles de ce métal.

Les deux sources de force électromotrices précitées étant nécessaires pour produire l'électrolyse, un métal inattaqué par l'acide chlorhydrique ne devait pas cristalliser comme l'étain et le cadmium; nous avons constaté qu'en effet l'antimoine et le bismuth, qui sont dans ce cas, ne donnent jamais trace de cristaux. De même, un corps susceptible de décomposer l'eau, capable par suite d'être attaqué par les acides très dilués ne doit pas cristalliser davantage, car les cristaux formés seraient dissous par un liquide trop étendu pour être conducteur ; nous avons vérifié que le zinc et le fer, qui répondent à ces conditions, ne donnent jamais de cristaux dans ces circonstances.

SPECTRES DES MÉTALLOÏDES.

Je me suis proposé de rechercher si, étant donnés plusieurs corps simples reliés entre eux par des analogies nombreuses, il existe dans leurs spectres quelque particularité qui rappelle cette similitude générale de propriétés, ou s'ils n'ont aucune relation avec elles; j'ai examiné, à ce point de vue, trois familles de métalloïdes.

En premier lieu : le soufre, le sélénium et le tellure. Quand on fait passer dans des vapeurs de chlorures de ces corps l'étincelle d'une bobine d'induction dans le circuit induit de laquelle on a mis un condensateur, si l'on fait abstraction des bandes communes qui appartiennent au chlore, on constate, en comparant les spectres, qu'ils s'étendent de plus en plus quand on s'avance du soufre vers le tellure; les rayons ultra-violets augmentent de manière à reporter de plus en plus loin la limite de cette portion du spectre; le même phénomène a lieu, mais bien moins accentué, du côté des rayons les moins réfrangibles. Les trois spectres présentent chacun deux maxima lumineux dont l'un est plus intense que l'autre, et chacun de ces maxima est formé de deux traits ou bandes, séparés par un trait obscur. Enfin, quand on va du soufre au tellure,

les deux maxima se déplacent et marchent dans le même sens, du côté du violet.

En second lieu : azote, phosphore, arsenic, antimoine. Les spectres de ces corps étudiés de la même façon dans la vapeur de leurs chlorures, s'étendent de plus en plus quand on va de l'azote à l'antimoine, surtout du côté du violet; chacun d'eux présente trois maxima d'intensité lumineuse dus à des raies très brillantes, séparées par des intervalles obscurs d'éclat très faible; on voit les trois maxima se déplacer ensemble et marcher dans le même sens du côté du violet, quand on passe de l'azote à l'antimoine. Les maxima correspondant aux rayons les moins réfrangibles sont ceux dont le mouvement est le plus faible, ceux qui sont dans les rayons les plus réfrangibles ont au contraire les déplacements les plus prononcés.

En troisième lieu, les corps de la famille du chlore ont des spectres sur lesquels j'ai fait des remarques du même genre : ils s'étendent de plus en plus vers le violet quand on va du chlore à l'iode, mais d'une façon bien moins sensible que dans les familles précédentes. Chaque spectre offre deux maxima de lumière accompagnés de bandes sombres, intenses, mais encore brillantes, qui limitent à une faible largeur la région vraiment éclatante du spectre. Quand on va du chlore à l'iode, les maxima se rapprochent l'un de l'autre et la portion brillante du spectre diminue d'étendue ; en même temps les maxima se déplacent ensemble entraînant avec eux, vers l'ultra violet, la partie lumineuse du spectre.

En résumé, les modifications que les spectres éprouvent quand on passe de l'un à l'autre des corps voisins sont comparables à celles que subissent les autres propriétés dans le même passage, et elles conduisent à les ranger dans le même ordre. Quant au fluor dont j'ai étudié le spectre dans du fluorure de silicium, il ne présente pas cette région brillante, particulière aux corps de la série du chlore, et les maxima sont très écartés l'un de l'autre ; leur position, jointe à ces autres différences, conduit à donner au fluor un rang à part auprès des corps analogues.

CHALEUR D'OXYDATION DE QUELQUES MÉTAUX.

J'ai cherché à évaluer la chaleur de formation des oxydes de magnésium, zinc, cadmium et indium par plusieurs procédés différents :

1° En mesurant les quantités de chaleur qui se dégagent lorsqu'on dissout des quantités correspondantes de chaque métal et de son oxyde dans une même liqueur acide; la différence des deux nombres que l'on obtient, permet de calculer le résultat cherché.

2° En mettant à profit l'action de l'acide iodique sur ces métaux qu'il attaque en dégageant de l'iode et formant un iodate métallique; cette réaction très simple permet de déterminer avec facilité la chaleur de combustion du métal.

Je montre en même temps que la chaleur d'oxydation d'un métal, varie avec l'état physique de l'oxyde employé pour la déterminer; qu'il est nécessaire par conséquent de bien spécifier la nature de l'oxyde auquel un nombre donné se rapporte. J'ai trouvé par exemple qu'en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu, l'oxyde de cadmium amorphe dégage plus de chaleur que lorsqu'il est cristallisé; que l'oxyde de zinc en se dissolvant dans la même liqueur acide donne lieu à des phénomènes thermiques différents, suivant qu'il a été préalablement porté à des températures plus ou moins hautes, et que la magnésie, suivant qu'elle a été plus ou moins fortement calcinée, donne lieu à des phénomènes tout semblables.

CHALEUR D'OXYDATION DE L'IODE.

Après avoir étudié l'action de l'acide iodique à divers degrés de concentration sur le phosphore, je me suis servi de cette réaction pour déterminer la chaleur de formation de l'acide iodique en attaquant, dans le calorimètre, un poids déterminé de phosphore rouge, par un excès de cet acide; il se forme de l'iode et de l'acide phosphorique, et l'analyse de la liqueur permet de reconnaître la quantité d'acide iodique qui a été décomposée.

J'ai déterminé également les chaleurs de dissolution de l'acide iodique anhydre et de l'acide monohydraté; la chaleur de combinaison de l'anhydride avec l'eau; la chaleur de contraction du monohydrate; enfin la chaleur spécifique de ce composé.

ÉTUDE DE MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS.

Le mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude est l'un des réfrigérants les plus employés dans les laboratoires, et l'on admettait que le refroidissement était dû à une simple dissolution du sel dans l'acide, changement d'état s'effectuant avec une absorption considérable de chaleur. J'ai établi qu'il n'en est pas ainsi, et qu'il y a décomposition du sulfate de soude avec formation d'acide sulfurique, de chlorure de sodium et d'eau; cette réaction a lieu conformément au principe du travail maximum, mais les choses se passent comme si l'eau, étant à l'état solide dans le sulfate hydraté cristallisé, devenait liquide une fois qu'elle en est séparée, et empruntant au liquide environnant toute la chaleur nécessaire à ce changement d'état, produisait l'abaissement de la température.

J'ai observé des phénomènes du même ordre avec des mélanges de phosphate de soude et d'acide azotique; de sulfate de soude et de ce même acide; d'aluns, ou de phosphate de soude, et d'acide chlorhydrique, etc. J'établis d'une manière générale que, lorsqu'on mélange un sel hydraté avec un acide, le refroidissement n'est pas dû à la dissolution simple du sel, qu'il y a toujours une double décomposition, ordinairement incomplète, limitée par l'action inverse et accompagnée d'un dégagement de chaleur. L'abaissement observé de la température provient de ce que les sels employés sont fortement hydratés; cette eau n'intervient pas dans la réaction qui donne lieu à la formation d'un sel anhydre, mais les choses se passent comme si, solide dans le sel hydraté, elle devenait liquide en s'en séparant; de ce changement d'état résulte l'abaissement considérable de température auquel sont dues les propriétés réfrigérantes des mélanges d'un acide avec un sel hydraté.

En prenant comme point de départ ce changement d'état de l'eau de cristallisation on peut arriver à constituer des mélanges réfrigérants avec deux substances solides dont l'une est un sel fortement hydraté; il suffit pour cela de provoquer des doubles décompositions telles que le dégagement de chaleur qui les accompagne soit très faible, et que le grand nombre de calories empruntées par le changement d'état de l'eau soit, au point de vue thermique, le fait dominant de la réaction.

J'ai étudié un certain nombre de ces phénomènes : un mélange équimoléculaire d'azotate d'ammoniaque et de sulfate de soude se liquéfie immédiatement, en même temps que la température descend de 20°; en remplaçant le sulfate par du phosphate de soude on observe encore une liquéfaction de la masse avec abaissement de 10°; avec le carbonate de soude il en est de même et le refroidissement est de 25° environ. Des réactions du même genre se produisent encore quand, dans les opérations précédentes, on remplace le nitrate d'ammoniaque par du chlorure d'ammonium, il y a liquéfaction du mélange avec abaissement de température. Ces faits m'ont conduit à montrer une fois de plus, combien, à l'aide de considérations fondées sur les données thermiques, il est facile de se rendre compte de la possibilité de certaines réactions ainsi que des phases qu'elles peuvent présenter.

PROPRIÉTÉS DU CHLORURE DE CALCIUM.

Quelques mélanges réfrigérants très employés sont constitués avec du chlorure de calcium; j'ai étudié ce sel au point de vue de ses propriétés thermiques, et j'ai déterminé les quantités de chaleur que dégage le sel anhydre en se dissolvant dans des proportions d'eau plus ou moins considérables. J'ai mesuré également la chaleur de dissolution de l'hydrate $CaCl^2, 6H^2O$, ce qui m'a permis de connaître le nombre de calories mises en jeu lors de la combinaison du sel anhydre avec l'eau; enfin la chaleur de fusion du chlorure hydraté. Ces données m'ont permis de calculer l'abaissement de température qui se produit en dissolvant l'hydrate dans un poids d'eau déterminé, et celui que l'on obtient en mélangeant ce même sel avec de la glace ou de la neige.

Le calcul thermique, effectué à l'aide des données précédentes, montre que si l'on mélange à poids égaux le chlorure hydraté et l'eau à zéro, la température minimum doit être — 14°; elle est — 0°,6, si l'on prend les deux corps à + 15°; l'expérience a confirmé ces résultats. D'autre part, elle donne — 48°,5 pour la température d'un mélange de 4 parties de chlorure hydraté, solide à 15°, avec 3 de neige à zéro; le calcul m'avait donné — 46° environ pour la température de ce mélange réfrigérant qui suffit, on le sait, pour solidifier le mercure.

TITRES ET FONCTION.

Professeur de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de Paris.

Lauréat de l'Institut : prix La Caze (Chimie minérale), en 1885.

Déjà présenté trois fois par la Section de Chimie de l'Académie des Sciences, en 1888, en 1889 et 1891.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES

PUBLIÉS PAR M. ALFRED DITTE.

1870.

Recherches sur l'acide iodique et les iodates alcalins. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 5.)

Sur quelques propriétés de l'acide iodique. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 935.)

Recherches thermiques sur l'iode et l'acide iodique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 81, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX.)

1871.

Chaleurs de combustion du magnésium, de l'indium, du cadmium et du zinc. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 762-858, et t. LXXIII, p. 108.)

De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 111-191-210.)

De l'influence qu'exerce la calcination de l'oxyde de cadmium sur la chaleur dégagée pendant sa combinaison. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 272.)

Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 622.)

Sur les spectres des corps appartenant aux familles de l'azote et du chlore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 738.)

Sur la préparation et les propriétés d'un sulfure de sélénium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 822.)

Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure, et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées. (*Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 293.)

1873.

Sur la production par voie sèche de quelques borates cristallisés. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 783 et 892.)

1874.

Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p. 321.)

1875.

Sur le dosage de l'acide borique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 490.)

Séparation de l'acide borique d'avec la silice et le fluor. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 561.)

Solubilité du nitrate de soude; sa combinaison avec l'eau. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1164.)

1876.

Action des hydracides sur l'acide sélénieux. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 56 et 223.)

Action des hydracides sur l'acide tellureux. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 336 et 446, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 145.)

Sur la décomposition de certains sels par l'eau. (*Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 2e série, mars 1876.)

1877.

Action du sulfate de chaux sur les sulfates alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 86.)

Séparation du fer, du chrome et de l'uranium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 281, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 135.)

Sur quelques propriétés du sulfure de cadmium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 402.)

Sur quelques propriétés de l'acide borique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 1069.)

Sur quelques propriétés du chlorure de calcium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 1163.)

1878.

Action des acides oxygénés sur les sulfates de mercure. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 794, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, p. 120.)

Recherches relatives à la décomposition des sels métalliques et à quelques réactions inverses qui s'accomplissent en présence de l'eau. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 190.)

1879.

Action des azotates métalliques sur l'acide azotique monohydraté. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 576 et 641, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII, p. 320.)

Recherches relatives à la dissociation des sels par l'eau, et aux réactions inverses accomplies en présence de ce liquide. (*Mémoires de l'Académie des Sciences, Lettres et Arts de Caen*, année 1879.)

1880.

Sur les mélanges réfrigérants formés d'un acide et d'un sel hydraté. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1163.)

Sur les mélanges réfrigérants formés de deux sels solides. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1282.)

Sur les composés fluorés de l'uranium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 115.)

Sur les combinaisons des composés fluorés de l'uranium avec les fluorures alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 166.)

Sur la décomposition des sels par les liquides. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 576.)

Action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb. (*Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, t. XCI, p. 765.)

1881.

Action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures métalliques. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 986, t. XCII, p. 242, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 551.)

Combinaisons de l'acide chlorhydrique avec le chlorure mercurique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 353.)

Action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 718, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 566.)

Combinaisons de l'iodure de plomb avec les iodures alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1341.)

Décomposition du protoxyde de plomb par les iodures alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1454.)

Action du bioxyde de plomb sur les iodures alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 64.)

Dissolution de l'argent en présence des iodures alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 415.)

1882.

Faits pour servir à l'histoire des combinaisons iodées du plomb. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 228.)

Action des solutions acides sur le protoxyde d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 792.)

Action des solutions alcalines sur le protoxyde d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1114.)

Sur la décomposition des sels de plomb par les alcalis. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1180.)

Action des alcalis sur l'oxyde de plomb. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1310.)

Recherches relatives à l'action qu'exercent les alcalis sur l'oxyde de plomb et ses sels. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII, p. 122.)

Action des sulfures alcalins sur le protosulfure d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1419.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le protosulfure d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1470.)

Recherches relatives au protoxyde d'étain et à quelques-uns de ses composés. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII, p. 122.)

Décomposition des sels métalliques par les matières en fusion. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1592.)

Sur quelques combinaisons du bisulfure et du biséléniure d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 641.)

Production par voie sèche de quelques uranates cristallisés. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 988.)

Sur la cristallisation de l'hydrate de chlore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 1283.)

1883.

Sur les apatites et les wagnérites bromées à base de chaux. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 575.)

Production de quelques stannates cristallisés. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 701.)

Production d'apatites et de wagnérites bromées. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 846.)

Production de vanadates cristallisés par voie sèche. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 1048.)

Sur les apatites iodées. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 1226.)

Production de borates cristallisés par voie humide. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 1663, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 248.)

Recherches sur l'uranium. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 338.)

Sur quelques propriétés des sulfure, séléniure et tellurure d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 1790.)

1884.

Action de l'acide chlorhydrique sur le protosulfure d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 42.)

Action du sulfure de potassium sur le sulfure de mercure. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1271 et 1380.)

Action du sulfure de potassium sur le sulfure de cuivre. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1429.)

Sur les apatites fluorées. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 792 et 967.)

1885.

Propriétés de l'acide vanadique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 698.)

Combinaisons de l'azotate d'argent avec les azotates alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 878.)

Remarques sur la classification des métaux alcalins. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 418.)

Mémoire sur les apatites et les wagnérites. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII, p. 502.)

Action de quelques réducteurs sur l'acide vanadique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1487.)

Recherches sur la nature et la composition des eaux potables de Caen (en commun avec M. Picard). (*Mémoires de la Société d'Agriculture de Caen*, 1885.)

1886.

Action du sulfure d'antimoine sur le sulfure de potassium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 168.)

Sur quelques propriétés du sulfure d'antimoine. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 212.)

Combinaisons de l'acide vanadique avec les acides oxygénés. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 757.)

Sur les vanadates d'ammoniaque. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 918.)

Action de l'acide vanadique sur les sels ammoniacaux. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1019 et 1105.)

Action des acides hydrogénés sur l'acide vanadique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1310.)

Action de l'acide vanadique sur les sels haloïdes alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 55.)

1887.

Sur quelques combinaisons du bioxyde d'étain. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 172.)

Sur les vanadates de potasse et de soude. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 902 et 982.)

Dosage de l'acide vanadique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 982.)

Sur les vanadates de lithine. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1061.)

Sur les vanadates métalliques. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1168 et 1844.)

Action de l'acide carbonique sur quelques alcalis organiques. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CV, p. 612.)

Sur quelques sels d'aniline. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CV, p. 813.)

Action de l'acide vanadique sur le fluorure de potassium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CV, p. 1067.)

1888.

Action de l'acide vanadique sur les fluorures. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 270.)

Recherches sur le vanadium. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 190.)

1890.

Action de l'acide sulfurique sur les métaux. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 68.)

Action de l'acide sulfurique sur l'aluminium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 573.)

Action de l'acide azotique sur l'aluminium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 782, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, p. 404.)

Action réciproque des sels haloïdes alcalins et mercureux. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 1330.)

1891.

Recherches sur l'acide iodique et ses composés; 2e mémoire. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXI, p. 145.)

1892.

Action de l'antimoine sur l'acide chlorhydrique (en commun avec M. R. Metzner). (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXV, p. 936.)

Action de l'acide chlorhydrique sur le bismuth (en commun avec M. R. Metzner). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXV, p. 1303, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIX, p. 389.)

1893.

Décomposition des aluminates alcalins en présence de l'alumine. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 183.)

Action de l'acide carbonique sur les aluminates alcalins. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 386.)

Préparation industrielle de l'alumine. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 509, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXX, p. 265).

Décomposition des stannates alcalins sous l'influence de l'acide carbonique et des carbonates alcalins. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXX, p. 282.)

Contribution à l'étude de la pile Leclanché. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 812 et 984.)

Étude de la pile au cadmium et au sel ammoniac. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 1128, et *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. 1, p. 115.)

Action exercée par certains métaux sur des dissolutions acides de leurs chlorures (en commun avec M. R. Metzner). (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVII, p. 691.)

AUTRES PUBLICATIONS

1876. — Notice historique sur la constitution de la matière. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 143.)

1879. — Traité d'analyse qualitative des matières minérales; 1 vol. grand in-8° de 364 pages, avec atlas et planches en couleur; chez Dunod.

1881. — Exposé de quelques propriétés générales des corps; 1 vol. de 504 pages. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy; chez Dunod.

— Premières notions de chimie; 1 vol. petit in-8° de 152 pages; chez Dunod.

1884. — L'étain et ses composés; 1 vol. de 196 pages. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy; chez Dunod.

— L'uranium et ses composés; 1 vol. de 122 pages. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy; chez Dunod.

— Traité élémentaire de chimie fondée sur les principes de la thermochimie; 1 vol. petit in-8° de 292 pages; chez Dunod.

1886. — Kurzes Lerhbuch, etc... Addition de quelques chapitres au traité précédent en vue d'une nouvelle édition allemande sur la traduction du Dr Böttger. Berlin, J. Springer; 1 vol. de 318 pages.

1889. — Notice sur H. Debray. *Revue scientifique*, 3e série, t. XLIII, p. 65.

— Les isoméries physiques des corps. *Revue scientifique*, 3e série, t. XLIV, p. 609.

1890. — Les classifications en chimie. *Revue scientifique*, 3e série, t. XLVI, p. 609.

1891. — Les réactions thermiquement indifférentes. *Revue scientifique*, 3e série, t. XLVIII, p. 769.

— Leçons sur les métaux, professées à la Faculté des Sciences de Paris; 2 vol. in-4° de 621 et 667 pages; chez Mme Vve Ch. Dunod.

1892. — Les transformations chimiques de la matière. *Revue scientifique*, 3e série, t. I, p. 705.

— Leçons sur les métaux, professées à la Faculté des Sciences de Paris; Supplément au premier volume. Un fascicule in-4° de 80 pages; chez Mme Vve Ch. Dunod.

1893. — L'électricité dans la préparation des métaux. *Revue scientifique*, t. LII, p. 705.

TABLE DES MATIÈRES

CHIMIE.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES.

DIVERS.

PARIS. — IMP. C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.